



Titre: Déchloration réductive de lixiviats contaminés aux produits de
Title: préservation du bois par filtre réactif

Auteur: Sarah Sanche
Author:

Date: 2013

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Sanche, S. (2013). Déchloration réductive de lixiviats contaminés aux produits de
Citation: préservation du bois par filtre réactif [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/1202/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/1202/>
PolyPublie URL:

**Directeurs de
recherche:** Yves Comeau
Advisors:

Programme: Génie civil
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

DÉCHLORATION RÉDUCTIVE DE LIXIVIATS CONTAMINÉS AUX
PRODUITS DE PRÉSERVATION DU BOIS PAR FILTRE RÉACTIF

SARAH SANCHE

DÉPARTEMENT DES GÉNIES CIVIL, GÉOLOGIQUE ET DES MINES

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES

(GÉNIE CIVIL)

AOÛT 2013

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

DÉCHLORATION RÉDUCTIVE DE LIXIVIATS CONTAMINÉS AUX PRODUITS DE
PRÉSERVATION DU BOIS PAR FILTRE RÉACTIF

présenté par : SANCHE Sarah

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

Mme DESCHÊNES Louise, Ph.D., présidente

M. COMEAU Yves, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. LALIBERTÉ Claude, M.Sc., membre

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier mon directeur Yves Comeau pour sa confiance et son support.

Je remercie les techniciens du Laboratoire du génie de l'environnement pour leur soutien et leur aide au laboratoire; Denis Bouchard, Mélanie Bolduc et Marie Ferland. Merci à Denis Bouchard pour sa participation à l'élaboration et à la veille du montage au laboratoire. Merci à Reza Salehi pour la veille du montage. Merci à Marc-André Labelle pour le soutien technique à Polytechnique.

Je remercie Daniel Boudreau pour l'aide sur le site et pour sa contribution à la revue de littérature. Merci à Zakariae Anjab, Jean-Sébastien Grenier et Chantale Gaudreault pour le soutien technique au site.

Je remercie Jalal Hawari de l'Institut de recherche en biotechnologie et Denis Deschênes du département de chimie de l'Université de Montréal pour les discussions enrichissantes.

Je remercie l'entreprise industrielle qui a financé le projet.

Enfin, merci à Marc-André Gagnon pour son support et son amour.

RÉSUMÉ

Un site industriel servant à l'entreposage de bois traité produit un lixiviat contaminé en produits de préservation du bois, soit en arséniate de cuivre chromaté (ACC) et en pentachlorophénol (PCP) associé aux polychlorodibenzodioxines et polychlorodibenzofuranes (PCDD/F). Les PCDD/F sont des polluants persistants parmi les plus toxiques connus. L'objectif du projet était de développer un filtre réactif semi-passif pour traiter ce lixiviat. Pour cette raison un filtre réactif pilote contenant une poudre de fer zéro valent (FZV) pour la déchloration du PCP et des PCDD/F a été utilisé. La caractérisation du matériau réactif (FZV) et du filtre réactif pilote ont constitué les deux premières étapes pour l'atteinte de l'objectif du projet. Ensuite, l'efficacité du filtre réactif pilote à traiter le lixiviat contaminé à l'ACC, au PCP et aux PCDD/F a été vérifiée et comparée à 3 autres filtres réactifs pilotes installés en parallèle sur le même site.

La caractérisation du FZV a été effectuée par l'analyse granulométrique au laser de la poudre, une analyse de sa composition par lixiviation et des essais en cuvée sous environnement anaérobie pour vérifier l'effet du FZV sur la déchloration des composés phénoliques chlorés et des PCDD/F hautement chlorés (4 à 8 chlores). Trois solvants ont été testés; eau, eau:éthanol (1:1, v/v) et eau:huile de silicone (1:1, v/v), et le pH initial de 7,7 a été modifié à 10 pour deux essais. Les meilleurs résultats d'enlèvement en PCDD/F ont été rendus par l'essai à l'eau au pH initial non modifié avec plus de 70% d'enlèvement de tous les congénères sauf la tétrachlorodibenzo-p-dioxine en 6,6 jours. Le FZV n'a pas semblé être en cause pour l'enlèvement du PCP selon les essais en cuvée. Enfin, la composition m/m de la poudre de FZV était de 60%(Fe), 30%(Ni) et 5,6%(Cu) et sa granulométrie était de 25 μm .

Une étude hydraulique au bromure comme élément traceur a confirmé l'écoulement piston du filtre réactif pilote. Le temps de rétention hydraulique des vides (TRH_v), à un débit constant de 0,5 m^3/j , était de 14 jours sans court-circuitage ni zones mortes.

L'efficacité des 4 filtres réactifs pilotes à traiter le lixiviat contaminé à l'ACC, le PCP et les PCDD/F a été vérifiée par trois campagnes de suivi pour caractériser l'affluent, l'effluent de la zone anaérobie et l'effluent final des filtres réactifs. Le filtre réactif Polytechnique a permis d'atteindre les cibles de rejet en métaux et PCP mais probablement pas pour les PCDD/F car la cible était sous la limite de détection, malgré un enlèvement de 99,5% de la toxicité (TEQ) du lixiviat.

ABSTRACT

An industrial site used for preserved wood storage produces leachate contaminated with wood preservatives of chromated copper arsenate (CCA) and pentachlorophenol (PCP) which is associated to polychlorodibenzodioxins and polychlorodibenzofurans (PCDD/Fs). PCDD/Fs are persistent pollutants amongst the most toxic pollutants known. The project goal was to develop a semi-passive reactive filter to treat this leachate. For this purpose, a pilot reactive filter was used which contained zero valent iron (ZVI) for the dechlorination of PCP and PCDD/Fs. Characterization of reactive media (ZVI) and pilot reactive filter constituted the two first steps to reach the project objective. Then, the efficiency of the pilot reactive filter to treat CCA, PCP, and PCDD/Fs contaminated leachate was verified and compared with three other pilot reactive filter installed in parallel on the same site.

Characterization of ZVI was carried out by a laser particle size measurement of the iron powder, a composition leaching analysis, and anaerobic batch tests to verify the effect of ZVI on dechlorination of chlorinated phenolic compounds and highly chlorinated PCDD/Fs (4 to 8 chlorine). Three solvents were tested; water, water:ethanol (1:1, v/v) and water :silicone oil (1:1, v/v), and the initial pH of 7.7 was modified to 10 for two tests. Water as the only solvent and unchanged initial pH gave the best results with more than 70% of removal of all PCDD/Fs congeners except tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) in 6.6 days. ZVI did not seem involved in the PCP removal according to batch tests results. ZVI's composition w/w was 60%(Fe), 30%(Ni), and 5.6%(Cu) and its mean particle size was 25 μm .

An hydraulic study with bromide as the tracer element confirmed the plug flow of the pilot unit. Void hydraulic retention time (HRT_v), with a constant 0.5 m^3/d flow, was 14 days without sign of shortcircuiting or dead zone.

The efficiency of four pilot reactive filters to treat the leachate contaminated with CCA, PCP, and PCDD/Fs was verified by three monitoring campaigns to characterize the influent, anaerobic zone effluent, and final effluent of each reactive filter. Polytechnique reactive filter reached target discharges for metals and PCP but probably not for all PCDD/Fs which was below the detection limit, despite providing a 99.5% reduction of leachate's toxicity (TEQ).

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	III
RÉSUMÉ.....	IV
TABLE DES MATIÈRES	VI
LISTE DES TABLEAUX.....	IX
LISTE DES FIGURES.....	X
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XII
LISTE DES ANNEXES	XIII
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 REVUE DE LITTÉRATURE.....	3
1.1 Produits de préservation du bois	3
1.1.1 Arséniate de cuivre chromaté (ACC)	3
1.1.2 Pentachlorophénol (PCP)	4
1.2 Polychlorodibenzodioxines et polychlorodibenzofuranes (PCDD/F).....	5
1.2.1 Formation	5
1.2.2 Propriétés physicochimiques.....	6
1.2.3 Toxicité.....	8
1.2.4 Biodisponibilité	9
1.3 Règlementation et cible de rejet	10
1.4 Technologies de traitement des PCDD/F	11
1.4.1 Procédés thermiques.....	11
1.4.2 Procédés biologiques.....	12
1.4.3 Procédés physiques/chimiques	14
1.5 Effet des métaux sur les contaminants chlorés.....	16

1.5.1 Mécanismes	17
1.5.2 Déchloration des polychlorodibenzodioxines et polychlorodibenzofuranes (PCDD/F)	18
1.5.3 Déchloration des autres contaminants chlorés	20
1.5.4 Optimisation de la déchloration par métaux zéro valent modifiés	23
1.6 Barrières réactives perméables	25
1.7 Marais filtrants artificiels	27
1.7.1 Types	27
1.7.2 Écoulement	27
1.7.3 Média	28
1.7.4 Efficacité d'enlèvement	29
CHAPITRE 2 MÉTHODOLOGIE	30
2.1 Essais au laboratoire sur l'effet du FZV	30
2.1.1 Réactifs	30
2.1.2 Réacteur en cuvée	30
2.1.3 Plan expérimental	31
2.1.4 Récupération de l'effluent et analyse	33
2.2 Filtres réactifs pilotes	34
2.2.1 Caractérisation	34
2.2.2 Affluent fortifié	38
2.2.3 Étude hydraulique	41
2.2.4 Campagnes de suivi	42
CHAPITRE 3 ARTICLE 1 - ZVI IN REACTIVE FILTERS FOR WOOD PRESERVATIVE LEACHATE REMEDIATION	45
Abstract	45

Introduction	45
Materials and Methods	47
Results and Discussion	50
Acknowledgements	59
References	59
CHAPITRE 4 RÉSULTATS ET DISCUSSION	62
4.1 Essais en laboratoire sur l'effet du FZV	62
4.1.1 Effet du FZV sur le pH et potentiel rédox	62
4.1.2 Effet du FZV sur les composés phénoliques chlorés	63
4.2 Filtre réactif pilote Polytechnique	66
4.2.1 Caractérisation du lixiviat	66
4.2.2 Étude hydraulique	68
4.2.3 Paramètres conventionnels	71
4.3 Comparaison des filtres réactifs pilotes	73
4.3.1 Enlèvement des métaux	73
4.3.2 Enlèvement des composés phénoliques chlorés	74
4.3.3 Enlèvement des PCDD/F	76
4.4 Critères de conception de filtre réactif	78
CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	80
RÉFÉRENCES	85
ANNEXES	93

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1: Composition des différents types de solution d'arséniate de cuivre chromaté (ASTM, 2000).....	3
Tableau 1.2 : Composition technique du PCP dans les années 80 (Sudell et al., 1992)	4
Tableau 1.3: Propriétés de 10 congénères de dioxines (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, 2006)	7
Tableau 1.4: Facteur d'équivalence toxique (TEF) des dioxines et furanes.....	9
Tableau 1.5: Cibles de rejet en contaminants issus des produits de conservation du bois.....	11
Tableau 1.6: Conditions expérimentales des essais de déchloration des PCDD/F par les métaux zéro valent	19
Tableau 1.7: Résultats de déchloration des contaminants chlorés par les métaux zéro valent	22
Tableau 1.8: Essais de déchloration des contaminants chlorés par métaux zéro valent modifiés	24
Tableau 2.1: Codification des paramètres testés	32
Tableau 2.2: Plan expérimental codé de type Box-Behnken.....	32
Tableau 2.3: Plan expérimental de la phase 1 des essais en cuvette au laboratoire	33
Tableau 2.4: Méthodes d'analyse.....	34
Tableau 2.5: Caractérisation du FZV utilisé dans le milieu réducteur du filtre réactif Polytechnique	36
Tableau 2.6: Résultats d'analyses de l'eau fortifiée	39
Tableau 2.7: Programme d'échantillonnage 2012 des filtres réactifs.....	44
Table 3.1 : Initial and final concentrations and PCDD/Fs removal efficiency in water solvent....	52
Tableau 4.1: Lixiviât du BEP (Figure 2–8; point d'échantillonnage 0).....	67

LISTE DES FIGURES

Figure 1–1: Structure générale des PCDD et PCDF	6
Figure 2–1: Photo (A) et schéma (B) du montage des essais au laboratoire (10 bouteilles de 1 litre, 20 tr/min, diamètre de 625 mm)	31
Figure 2–2 : Premier plan: Filtre réactif Polytechnique; Arrière-plan : Cour d’entreposage des poteaux (18 juin 2012)	37
Figure 2–3: Schéma en coupe du filtre réactif; zone anaérobie (1), zone aérée (2) et puits de soufflante (PS), zone de scories d’aciérie (3) et zone de tourbe blonde (4). Position des points d’échantillonnage existants (A, C, D, E, F, G, H, I, K), futurs (B, J).....	37
Figure 2–4 : Réservoir de macération pour fortification de l’affluent	40
Figure 2–5: Température de l'eau fortifiée.....	40
Figure 2–6: Réservoir temporaire d'injection (gauche) et réservoir d'alimentation du cabanon 2 (droite).....	41
Figure 2–7 : Échantillonneur du filtre réactif Polytechnique (A), autre filtre réactif (B); puits d’effluent avec crépine d’échantillonnage en place, Polytechnique (C), firme d’ingénierie (D).	42
Figure 2–8: Points d’échantillonnage de la série de campagnes d’échantillonnage sur site	43
Figure 3–1 : Rotational mixer assembly for 10 one-liter bottles.....	48
Figure 3–2: Cross section of reactive filter comprised of 4 consecutive zones: A: reductive anaerobic zone, B: aerated planted zone and blower well (BW), C: steel slag zone and D: peat zone.....	50
Figure 3–3 : PCDDs (A) and PCDFs (B) k_{obs} calculated for reactive filter and batch experiments	53
Figure 3–4: PCDDs removal based on different solvents and initial pH (no control test conducted for water:ethanol and water:ethanol ($pH_0 = 10$) tests)	54
Figure 3–5 : Normalized void hydraulic retention time of reactive filter ($HRT_v = 14$ days) and cumulative % mass of recovered tracer (Br).....	55

Figure 3–6: Concentration of chlorophenols and metals in influent, effluent of anaerobic zone and final effluent of reactive filter	56
Figure 3–7: PCDD/Fs removal by the reactive filter (Thick detection limit line due to variation in detection limit from one congener to another)	58
Figure 4–1: Schéma d'échantillonnage possible de l'essai en cuvette à l'eau:huile de silicone.....	62
Figure 4–2: pH en fonction du potentiel rédox des essais sur l'effet du FZV	63
Figure 4–3 : Effet du FZV sur les composés phénoliques chlorés dans l'eau fortifiée.....	65
Figure 4–4: Effet du FZV sur les composés phénoliques chlorés dans l'eau fortifiée mélangée à de l'éthanol (1 :1) et de l'huile de silicone (1 :1)	65
Figure 4–5 : Effet du FZV sur le crésol total	66
Figure 4–6: Courbe de concentration de bromure (traceur) en fonction du temps; concentration de bromure en fonction du temps de résidence normalisé ($TRH_v = 14$ jours (Polytechnique) et 28 jours (firme d'ingénierie)); fonction de distribution du temps de résidence $E(t)$; fraction du traceur récupéré durant l'essai de traçage	70
Figure 4–7: Schéma du bilan de masse sur la zone anaérobie du filtre réactif Polytechnique	72
Figure 4–8: Paramètres conventionnels (DCO, MES et chlorures (A); pH (B)) du filtre réactif Polytechnique	73
Figure 4–9: Concentration en métaux des filtres réactifs A, B, C et D.....	74
Figure 4–10: Concentrations en composés phénoliques chlorés des filtres réactifs A, B, C et D (Le filtre D n'a pas de zone anaérobie)	75
Figure 4–11: Concentrations en PCDD et PCDF des filtres réactifs A, B, C et D (La limite de détection est représentée par une large barre vu qu'elle varie d'un congénère à l'autre)	77
Figure 4–12: Équivalent toxique global des filtres réactifs A, B, C et D.....	77
Figure 4–13: Critères de conception du filtre réactif Polytechnique.....	79

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

ACC	Arséniate de cuivre chromaté
BEP	Bassin d'entreposage des poteaux
CEAEQ	Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec
CMM	Communauté métropolitaine de Montréal
FZV	Fer zéro valent
HxCDD/F	Hexachlorodibenzodioxine/furane
HpCDD/F	Heptachlorodibenzodioxine/furane
IRBV	Institut de recherche en biologie végétale
OCDD/F	Octachlorodibenzodioxine/furane
PCB	Pentachlorobiphényle
PCE	Perchloroéthylène
PCDD/F	Polychlorodibenzodioxines et polychlorodibenzofuranes
PeCDD/F	Pentachlorodibenzodioxine/furane
PCP	Pentachlorophénol
TCDD/F	Tétrachlorodibenzodioxine/furane
TCE	Trichloréthylène
TRH _v	Temps de rétention hydraulique des vides

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE A – ÉCHÉANCIER DES ACTIVITÉS SUR SITE.....	93
ANNEXE B – PLAN DU SITE.....	95
ANNEXE C – CARACTÉRISATION DU FZV.....	96
ANNEXE D – PLAN DU FILTRE RÉACTIF PILOTE POLYTECHNIQUE.....	98
ANNEXE E – PROTOCOLE DES ESSAIS DE TRAÇAGE.....	99
ANNEXE F – DONNÉES DE TRAÇAGE 2012	103
ANNEXE G – RÉSULTATS DES TROIS CAMPAGNES DE SUIVI 2012.....	112

INTRODUCTION

Problématique

La production de pentachlorophénol (PCP), un pesticide utilisé pour la préservation du bois, produit involontairement des impuretés tel le polychlorobiphényle (PCB) et les polychlorodibenzodioxines et polychlorodibenzofuranes (PCDD/F) (Laine, Männistö, Salkinoja-Salonen & Puhakka, 2004). En fait, plusieurs procédés comme le blanchiment de la pulpe de papier, la production de pesticides, de fer, d'acier, la combustion et l'incinération émettent des dioxines (PCDD) et furanes (PCDF) (Zheng, Liu, Bao & Xu, 1999).

Les dioxines et furanes sont parmi les polluants les plus reconnus du fait que certains congénères soient très toxiques et très stables. En fait, le congénère 2,3,7,8-TCDD est le polluant le plus toxique connu à ce jour. L'exposition aux dioxines et furanes, biologiquement stables, est chronique et très répandue. Le United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA) indique que les tissus humains d'aujourd'hui contiennent davantage de PCDD/F qu'anciennement et que l'émission de PCDD/F serait principalement d'origine anthropogène (Zheng et al., 1999). Leur accumulation chez l'humain peut causer des problèmes immunitaires et hormonaux. Par conséquent, certains pesticides ont été bannis dans plusieurs pays dû à la production conjointe de dioxines et furanes (Kulkarni, Crespo & Afonso, 2008).

La décontamination des eaux et sols contaminés aux dioxines et furanes est un défi technologique de taille. La disposition et le traitement conventionnel sont coûteux. Le développement d'une technologie de déchloration des PCDD/F viable et *in situ* est nécessaire.

Le problème à l'étude porte sur la contamination d'un lixiviat aux produits de préservation du bois soit l'arséniate de cuivre chromaté (ACC), le pentachlorophénol (PCP) et les contaminants traces provenant de la production du PCP; les dioxines et furanes (PCDD/F).

Les questions auxquelles le présent projet vise à répondre sont :

- Est-ce qu'un lixiviat contaminé aux produits de préservation du bois (ACC, PCP, PCDD/F) peut être décontaminé par un système passif tel un filtre réactif?
- Les contaminants seront-ils dégradés ou simplement adsorbés et absorbés au substrat?
- Le fer zéro valent (FZV) permet-il la déchloration réductive des PCDD/F?

Hypothèses scientifiques

Le filtre réactif pilote installé sur site contenant du FZV provenant de scories d'aciérie permet l'enlèvement de l'ACC, du PCP et des PCDD/F du lixiviat contaminé aux produits de préservation du bois pour l'atteinte des cibles de rejets applicables à chaque contaminant.

Objectif général

Le présent projet vise à réaliser une étude de terrain sur le traitement du lixiviat d'un site d'entreposage de poteaux contaminé aux produits de préservation du bois par filtre réactif contenant du FZV.

Étapes à réaliser

Pour atteindre l'objectif général, les étapes réalisées sont les suivantes :

- a) Caractériser la poudre de FZV, matériau réactif utilisé dans le filtre réactif.
- b) Caractériser le filtre réactif pilote Polytechnique installé sur site.
- c) Vérifier l'efficacité du filtre réactif pilote Polytechnique installé sur site à traiter le lixiviat contaminé aux agents de préservation du bois (ACC, PCP) et particulièrement sur la déchloration des PCDD/F.
- d) Comparer les résultats de quatre filtres réactifs pilotes installés en parallèle sur le même site.

Organisation du mémoire

Le présent mémoire compte 4 chapitres dont un qui constitue un article. Le premier chapitre est une revue de littérature qui présente les produits de conservations du bois, les dioxines et furanes, les barrières réactives et les marais filtrants artificiels. La revue de littérature fait aussi état de l'avancement des travaux sur la déchloration des contaminants chlorés par les métaux à valence zéro. Le deuxième chapitre, la méthodologie, explique les installations sur site et la procédure des essais sur le FZV effectués au laboratoire, des essais de traçages du filtre réactif pilote Polytechnique et de la fortification de l'affluent des filtres réactifs pilotes sur site. L'article «ZVI in reactive filters for wood preservative leachate remediation» soumis à la revue Environmental Science and Technology est placé au chapitre 3. Le chapitre 4 complète les résultats et la discussion.

CHAPITRE 1 REVUE DE LITTÉRATURE

1.1 Produits de préservation du bois

L'industrie de traitement du bois a évolué depuis plus de 100 ans passant de produits organiques à base d'huiles (créosote et PCP) vers des produits inorganiques (ACC). Le bois est traité par un procédé d'imprégnation sous pression du produit de préservation (Sudell, Selvakumar & Wolf, 1992).

1.1.1 Arséniate de cuivre chromaté (ACC)

L'ACC est le plus récent produit de préservation du bois utilisé et donne une coloration verte au bois. La solution aqueuse d'ACC contient de l'arsenic, un insecticide, du cuivre, un fongicide, et du chrome pour fixer l'arsenic et le cuivre au bois. La composition de la solution d'ACC a évolué en trois types (A, B, C) depuis son élaboration en 1933, le type C étant le plus utilisé actuellement. La composition des trois types d'ACC est présentée au Tableau 1.1.

Malgré le fait que l'arsenic soit cancérigène, Santé Canada et U.S. EPA ont établi que l'exposition au bois traité à l'ACC ne pose pas un risque alarmant pour la santé. Sa production pour une utilisation résidentielle au Canada a tout de même cessé depuis 2004 (Pest Management Regulatory Agency, 2005).

Tableau 1.1: Composition des différents types de solution d'arséniate de cuivre chromaté (ASTM, 2000)

	Unité	ACC		
		Type A	Type B	Type C
Cuivre (CuO)	%m	18,1	19,6	18,5
Chrome (CrO₃)	%m	65,5	35,3	47,5
Arsenic (As₂O₅)	%m	16,4	45,1	34,0

1.1.2 Pentachlorophénol (PCP)

Le PCP est en fait une huile de préservation du bois contenant majoritairement du pentachlorophénol (C_6HOCl_5). Le PCP, aussi connu sous les noms de marque Dowcide 7, Permicide et bien d'autres était le produit de préservation du bois le plus populaire dans les années 70 et 80. Or, dû à sa toxicité aigüe, c'est maintenant un pesticide à usage restreint.

Le procédé de traitement du bois au PCP consiste, comme pour le traitement à l'ACC, à déposer le bois dans un cylindre où il est imprégné sous pression du produit de préservation. Ensuite, le surplus de produit est égoutté et le bois est séché à l'air ambiant. Le traitement au PCP est plus polluant que celui à l'ACC entre autres, car l'huile dans lequel est solubilisé le PCP génère des boues polluées contrairement à la solution aqueuse à l'ACC.

La toxicité du produit de préservation au PCP vient entraine de l'huile utilisée pour solubiliser le PCP. Or, les impuretés comme le trichlorophénol, le tétrachlorophénol, l'hexachlorobenzène et les PCDD/F dans le grade technique du PCP augmentent significativement la toxicité du produit. En fait, aux États-Unis entre les années 1953 et 1970, des concentrations en HxCDD, HpCDD et OCDD de plus de 10 mg/kg ont été détectées dans 91% du PCP produit et analysé (Helling et al., 1973). La présence de la 2,3,7,8-TCDD, un congénère des plus toxiques, n'aurait été confirmée qu'une seule fois.

La recette du produit de préservation à base de PCP a changé à travers les années. La présente étude porte sur le traitement du lixiviat d'un site d'entreposage de poteaux ayant probablement été traités entre les années 60 et les années 80. La composition de la qualité technique du PCP utilisé dans les années 80 est présentée au Tableau 1.2. (Sudell et al., 1992)

Tableau 1.2 : Composition technique du PCP dans les années 80 (Sudell et al., 1992)

Composant	Fraction (%v)
Pentachlorophénol	85 - 90
2,3,4,6-tétrachlorophénol	4 - 8
Chlorophénols plus hautement chloré	2 - 6
Dioxines et furanes (principalement 6 à 8 atomes de chlore)	0,1

1.2 Polychlorodibenzodioxines et polychlorodibenzofuranes (PCDD/F)

1.2.1 Formation

Les PCDD/F sont des composés toxiques de sources anthropogène et naturelle. Les feux de forêt naturels émettent des PCDD/F de l'ordre de la partie par milliard (ng/g) par la combustion du bois. En 1999, la production annuelle de PCDD/F due aux feux de forêt canadiens était de 59 kg. Considérant les milliers de feux de forêt annuels dans le monde, les PCDD/F sont présents dans l'environnement depuis longtemps. Or, des études ont montré que les concentrations en PCDD/F dans l'environnement ont augmenté avec l'accélération des activités humaines durant les dernières décennies (Zheng et al., 1999).

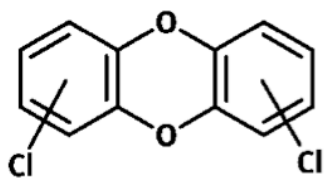
Les PCDD/F sont aussi générées comme sous-produits indésirables de l'incinération des déchets et de la production industrielle de composés chlorés comme les herbicides chlorophénoxy et les chlorophénols (Hutzinger & Fiedler, 2003). La production et l'utilisation de ces produits chlorés sont maintenant bannies ou strictement réglementées. Or, dans les années 1960 et 1970, ils étaient massivement utilisés et c'est aujourd'hui une des sources majeures de contamination environnementale aux PCDD/F (Zheng et al., 1999).

Une quantité importante de dioxines et furanes est générée lorsque le PCB, un composé largement utilisé dans les transformateurs et les condensateurs entre autres, est chauffé à certaines conditions de température et de pression. Des incidents sont survenus lors d'incendies de transformateur et de condensateurs. Aussi, la contamination au PCB d'huile à chauffage a causé l'«oil disease» au Japon en 1968 et à Taiwan en 1979 (Schechter, 1994).

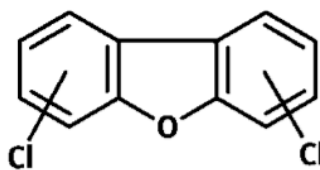
Plusieurs composés sont précurseurs des PCDD/F comme le propylène, le perméthrine ou les quinones, mais les composés aromatiques monocycliques comme les composés phénoliques chlorés sont les plus importants et directs précurseurs (Altarawneh, Dlugogorski, Kennedy & Mackie, 2009). Ce n'est donc pas surprenant de retrouver des PCDD/F dans le bois ayant été traités au PCP. Les mécanismes de formation des PCDD/F ont été investigués (Altarawneh et al., 2009; McKay, 2002; Stanmore, 2004; Zheng et al., 1999).

1.2.2 Propriétés physicochimiques

Les PCDD/F, appelées dioxines et furanes, regroupent 75 congénères de polychlorodibenzo-*p*-dioxines et 135 congénères de polychlorodibenzofuranes. Ils sont des éthers tricycliques planaires qui ont des propriétés physicochimiques très semblables (Zheng et al., 1999). Leur structure générale est présentée à la Figure 1–1. Leur solubilité est très faible et leur coefficient de partition octanol-eau est très élevé. Les propriétés physicochimiques de PCDD/F hautement chlorées (4 à 8 chlores) sont présentées au Tableau 1.3.



Polychlorodibenzo-*p*-dioxine (PCDD)



Polychlorodibenzofurane (PCDF)

Figure 1–1: Structure générale des PCDD et PCDF

Tableau 1.3: Propriétés de 10 congénères de dioxines (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, 2006)

	No.CAS	M	T _{ébullition}	P _{vap} à 25°C	Constante de Henry	Log K _{ow}	K _{oc}	S _{eau} à 25°C
		g/mol	°C	Pa	Pa.m ³ /mol		L/kg	ng/L
2,3,7,8-TCDD		322	446,5	1,5.10 ⁻⁷	0,15 – 10,3	5,38 – 8,93	5,75.10 ⁴ – 2,45.10 ⁷	20
1,2,3,4-TCDD	30 746-58-8	322	-	6,4.10 ⁻⁶	-	-	-	550
1,2,3,7-TCDD	-	322	-	1.10 ⁻⁶	-	-	-	420
1,3,6,8-TCDD	33 423-92-6	322	-	-	-	-	-	320
1,2,3,7,8-PeCDD	40 321-76-4	356,4	-	5,8.10 ⁻⁸	0,26 – 1,5	-	-	-
1,2,3,4,7,8-HxCDD	39 227-28-6	390,9	-	5,1.10 ⁻⁹	0,63 – 4,50	7,8 – 10,4	-	4,4
1,2,3,6,7,8-HxCDD	57 653-85-7	390,9	-	4,8.10 ⁻⁹	0,20 – 2,6	-	-	-
1,2,3,7,8,9-HxCDD	19 408-74-3	390,9	-	6,5.10 ⁻⁹	0,20 – 0,8	-	-	-
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	35 822-46-9	425,3	507,2	7,5.10 ⁻¹⁰	0,13 – 1,3	7,92 – 11,98	-	2,4
OCDD	3 268-87-9	460	485 - 510	1,1.10 ⁻¹⁰ - 2,2.10 ⁻¹⁰	0,5 – 1,3	8,78 – 13,37	-	7,4.10 ⁻² (4.10 ⁻¹ à 20°C)

- : Non disponible

1.2.3 Toxicité

Les PCDD/F sont des polluants organiques persistants (POP) parmi les plus toxiques au monde. La toxicité des PCDD/F dépend de leur phase (solide, gazeuse), du degré de chloration et de la position des atomes de chlore (Altarawneh et al., 2009). La 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-*p*-dioxine (et la 1,2,3,7,8-PeCDD selon l’OMS (2005)) est le congénère le plus toxique avec un facteur d’équivalence toxique (TEF) de 1. Les facteurs d’équivalence toxique des PCDD/F sont présentés au Tableau 1.4. Deux organisations ont publié des TEF. Pour comparer l’équivalence de toxicité, les valeurs doivent être basées sur la même source de TEF. Selon Environnement Canada, le système de TEF international (OTAN - CDSM, 1989) est utilisé au Canada pour le calcul des valeurs d’ET. Les TEF de l’OTAN ont été utilisés dans la présente étude pour le calcul des équivalents toxiques. Des TEF plus récents publiés par l’Organisation mondiale de la Santé (OMS, 2005) pour appliquer le calcul de l’équivalence de toxicité non seulement aux humains, mais aux mammifères, aux poissons et aux oiseaux.

L’exposition aux PCDD/F, très lipophiles et hydrophobes, se fait principalement par l’alimentation, dans le lait et la viande bovine (Schechter, 1994). Dans l’eau, ils se bioaccumulent dans les animaux aquatiques (Schechter, 1994) et leur stabilité leur permet de monter dans la chaîne alimentaire (Zheng et al., 1999). Les effets biologiques des PCDD/F sont causés par leur liaison à une protéine réceptrice qui engendre une série de processus anormaux influençant le taux de synthèse de la protéine et des changements hormonaux (Schechter, 1994).

Tableau 1.4: Facteur d'équivalence toxique (TEF) des dioxines et furanes

Congénères	I-TEF (OTAN - CDSM, 1989)	TEF (OMS, 2005)
2,3,7,8-TCDD	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD	0,5	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	0,01
OCDD	0,001	0,0003
2,3,7,8-TCDF	0,1	0,1
2,3,4,7,8-PeCDF	0,5	0,3
1,2,3,7,8-PeCDF	0,05	0,03
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	0,01
OCDF	0,001	0,0003

1.2.4 Biodisponibilité

La biodisponibilité d'un composé est définie comme la quantité du composé pouvant être assimilée par un organisme. Les composés solubilisés ou volatilisés sont plus aptes à être assimilables tandis que les composés sorbés le sont moins ou ne le sont pas du tout (Katayama et al., 2010; Villemur et al., 2000). Les propriétés physicochimiques comme la solubilité et les coefficients de partage K_{OC} et K_{OW} sont des indicateurs de la biodisponibilité.

La solubilité des PCDD/F de l'ordre du nanogramme par litre (Tableau 1.3) et les coefficients de partage de l'ordre du million (Tableau 1.3) indiquent une très forte sorption des PCDD/F sur les matières organiques par rapport à leur dissolution dans l'eau. Les PCDD/F ont donc une

biodisponibilité très faible et auront tendances à s'adsorber aux matières en suspension et aux colloïdes contenus dans l'eau, laissant une très faible partie en phase libre. Le transport des PCDD/F dans l'atmosphère se fait principalement par aérosols et particules solides comme les cendres volantes (Gruden et al., 2004). La stabilité des PCDD/F permet un transport sur une longue distance, leur dépôt et leur accumulation dans l'environnement (Schecter, 1994). Pour leur traitement, la disponibilité des PCDD/F doit être favorisée.

Il est possible d'augmenter la biodisponibilité des composés hydrophobes avec des solvants organiques. Villemur & al. (2000) a utilisé de l'huile de silicone, un composé immiscible dans l'eau et non biodégradable, pour désorber des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dont le phénanthrène, le pyrène, le chrysène et le benzo[a]pyrène. Selon Villemur & al. (2000) les HAP sont 10^3 à 10^5 fois plus solubles dans l'huile de silicone que dans l'eau. Le système de boue à deux phases liquides (15% [v/v] huile de silicone; 85% [v/v] eau; 30% [m/v] de sol) a permis de transférer 88% du phénanthrène, 74% du pyrène et 65% du benzo[a]pyrène du sol vers l'huile de silicone en 4 heures (Villemur et al., 2000). Les meilleurs résultats de Villemur & al. (2000) ont été obtenus à la plus forte concentration d'huile de silicone testée, soit 15% [v/v].

L'huile de silicone a aussi été utilisée par Ascon-Cabrera et Lebeault (1993) pour augmenter la biodégradation du 1,2-dichlorobenzène, 1,2,3- et 1,2,4-trichlorobenzène, butyrate d'éthyle et 2-éthylbutyraldéhyde utilisés comme substrat par les microorganismes. Les microorganismes auraient une croissance plus rapide dans un système biphasique d'huile de silicone-eau plutôt que monophasique d'eau (Ascon-Cabrera & Lebeault, 1993).

1.3 Règlementation et cible de rejet

Plusieurs règlements régissent l'émission de PCDD/F au Québec. Selon le règlement sur les matières dangereuses (chapitre Q-2, r. 32) toute matière contenant plus de 5 µg-TEQ/kg en PCDD/F est définie comme une matière toxique, donc une matière dangereuse (Gouvernement du Québec, 2013b). Le règlement sur les fabriques de pâtes et papiers (chapitre Q-2, r. 27) mentionne que tout effluent doit contenir moins de 15 pg-TEQ/L en PCDD/F (Gouvernement du Québec, 2013a).

La présente vise un critère de prévention de la contamination de l'eau et des organismes aquatiques comme cible de rejet en PCDD/F (Tableau 1.5). Les critères de qualité d'eaux de

surfaces ne sont pas des normes et n'ont pas force de loi. Ce sont des indicateurs qui permettent d'interpréter les rejets selon l'usage du milieu.

Les cibles de rejet en métaux et en PCP sont tirées du règlement 2008-47 sur l'assainissement des eaux de la Communauté métropolitaine de Montréal et sont présentées au Tableau 1.5. La norme varie en fonction du milieu récepteur du rejet. Les valeurs cibles de rejet utilisées pour la présente sont les plus sévères, soit pour un rejet dans un cours d'eau ou un réseau d'égout pluvial (Tableau 1.5).

Tableau 1.5: Cibles de rejet en contaminants issus des produits de conservation du bois

Contaminant	Unité	Cible	Source
Arsenic	mg/L	1	
Chrome	mg/L	1	Règlement numéro 2008-47 sur l'assainissement des eaux (Communauté métropolitaine de Montréal, 2009)
Cuivre	mg/L	1	
PCP	µg/L	60	
PCDD/F	pg/L	0,005	Critères de qualité de l'eau de surface (Gouvernement du Québec, 2002a)

1.4 Technologies de traitement des PCDD/F

Les techniques de traitements des dioxines et furanes peuvent être classées en trois catégories : biologique, physique/chimique et thermique (Harjanto, Kasai & Nakamura, 2000).

1.4.1 Procédés thermiques

Une variété de systèmes thermiques permet le traitement des cendres et sols contaminés aux PCDD/F. La formation et la dégradation des PCDD/F se produisent simultanément entre 200 et 600°C. Au-delà de 600°C, la dégradation est favorisée. Le temps de rétention, la nature de l'atmosphère, la température d'opération et la composition du média à traiter influencent l'efficacité du traitement thermique (Lundin & Marklund, 2005). Dans tous les cas, les procédés thermiques sont efficaces, mais très énergivores, coûteux et détruisent de la matrice de sol.

La combustion directe des PCDD/F à 620°C en injectant du gaz naturel comme combustible suivi du chauffage des gaz de combustion à 800°C pour un minimum de 2 secondes s'appelle «Hybrid Thermal Treatment System» (Harjanto et al., 2000). Pour le traitement des sols contaminés aux PCDD/F, la désorption thermique *ex-situ* suivi de la combustion à 800°C permet la séparation des hydrocarbures pétroliers aux sols et la dégradation des PCDD/F (Kasai, Harjanto, Terui, Nakamura & Waseda, 2000; Kulkarni et al., 2008).

Les recherches sur les traitements thermiques visent à réduire la température d'opération en optimisant les conditions qui favorisent la dégradation. En atmosphère oxydative, la température doit être entre 400-600°C pour dégrader les TCDD-OCDD de cendres volantes tandis que sous atmosphère d'azote une température entre 300-400°C est suffisante (Lundin & Marklund, 2005). Le traitement de cendres à 450°C pendant une heure permet d'obtenir une concentration finale et une efficacité d'enlèvement en équivalent toxique de 0,1 ng-TEQ/g de cendre et 99%+ respectivement sans condition d'atmosphère spécifique (Lundin & Marklund, 2005). L'ajout de donneurs d'hydrogène comme le NaHCO₃ pour catalyser la dégradation permet la combustion des PCDD/F à 300-350°C sous atmosphère d'azote (Harjanto et al., 2000).

1.4.2 Procédés biologiques

La biodégradation des dioxines est une voie intéressante identifiée comme plus abordable que les procédés physicochimiques et thermiques ayant un potentiel de traitement *in situ*, quoique très lente. En effet, sans lumière UV, le temps de demi-vie du TCDD est d'environ 10 ans (Zheng et al., 1999). Les plantes et microorganismes aérobies, anaérobies et fongiques ont été étudiés pour déterminer leur efficacité à dégrader les dioxines et furanes.

L'enlèvement des PCDD/F par accumulation dans les plantes (racines, feuilles et fruits) a été démontré par une étude terrain portant sur le pin et certains légumes (chou, courgette, citrouille et concombre) (Campanella, Bock & Schröder, 2002).

Les moisissures ligninolytiques (*Phanerochaetes sordida* YK-624) qui dégradent la lignine du bois par la production d'une enzyme extracellulaire (Harjanto et al., 2000) ont permis à l'échelle laboratoire de dégrader 45 à 76% du 2,3,7,8-TCDD à l'OCDD et 40 à 70% du 2,3,7,8-TCDF à l'OCDF en 14 jours (Takada, Nakamura, Matsueda, Kondo & Sakai, 1996). La dégradation du HxCDD/F fut la plus efficace des congénères testés. Une autre espèce de moisissures

ligninolytiques, le *Phlebia lindtneri* a permis de dégrader en laboratoire 87% et 66% de dibenzo-p-dioxine et dibenzofurane respectivement en 24 heures et 100% des deux contaminants en 120 heures (Mori & Kondo, 2002).

Deux procédures distinctes de biodégradation par les bactéries sont utilisées. Le procédé de biostimulation utilise une souche bactérienne acclimatée au contaminant et la stimule à proliférer pour optimiser la dégradation du contaminant, tandis que la bioaugmentation permet la biodégradation par des bactéries non acclimatées au contaminant (Harjanto et al., 2000). La biodégradation en conditions aérobie (Bunge & Lechner, 2009) et anaérobie ne semble pas efficace sur les PCDD/F fortement chlorés peut-être par manque de biodisponibilité (Field & Sierra-Alvarez, 2008). Or, il a été démontré que les microorganismes aérobies (Geiger, Carvalho-Knighton, Novaes-Card, Maloney & DeVor, 2009) et anaérobies (Bunge et al., 2003; Bunge & Lechner, 2009; Field & Sierra-Alvarez, 2008) vont assimiler les PCDD/F faiblement chlorées (4 chlores et moins). En condition aérobie, les PCDD/F faiblement chlorées peuvent être partiellement dégradées par cométabolisme et en condition anaérobie par déchloration réductive (Field & Sierra-Alvarez, 2008). Il est donc important d'effectuer un prétraitement pour commencer la déchloration des PCDD/F plus fortement chlorées avant de tenter une biodégradation.

L'ajout de constituants humiques modèles de sédiments (resorcinol, catechol, acide 3,4-dihydrobenzoïque) à des bactéries anaérobies obtenues par biostimulation a permis d'augmenter la déchloration partielle des PCDD hautement chlorés en 7 mois par rapport à l'effet des bactéries seules (Barkovskii & Adriaens, 1998). Les constituants humiques modèles semblent favoriser la production de HpCDD, HxCDD et TCDD tandis que l'activité bactérienne continue la déchloration aux TrCDD, DCDD et MCDD (Barkovskii & Adriaens, 1998). Le coamendement de composés halogénés (1,2,3,4-tétrachlorobenzène, 2,3,4,5-tétrachloro-anisole, 2,3,4,5-tétrachlorophénol, 2',3',4'-trichloroacétophénone) et de donneurs d'électrons (lactate, propionate) favorise la biostimulation des bactéries anaérobies et la déchloration biologique partielle des 1,2,3,4-TCDD/F présents dans les sédiments d'estuaires américains (Ahn, Häggblom & Fennell, 2005).

Un procédé membranaire de boues activées pilote (MLSS = 9 g/L) pour le traitement des eaux usées a permis l'enlèvement complet (limite de détection de 0,5 – 3 pg/L) des PCDD/F avec un

temps de rétention des boues de 200 jours par rapport à l'enlèvement partiel des PCDD/F par un procédé de boues activées conventionnel (MLSS = 4 g/L) dont le temps de rétention des boues est de 12 jours (Bolzonella, Fatone, Pavan & Cecchi, 2010). Les PCDD/F s'accumulent dans les boues vu leur hydrophobicité et y sont biodégradés ou évacués par la vidange des boues (Bolzonella et al., 2010). Les PCDD/F sont enlevés de l'eau par le procédé de traitement par boues activées, mais semblent être simplement transférés aux boues, la biodégradation n'étant pas confirmée.

1.4.3 Procédés physiques/chimiques

Le traitement physicochimique des PCDD/F comprend les procédés de photolyse, d'extraction, d'oxydation et de déchloration réductive par métaux à basse valence. Certaines méthodes combinent l'extraction des PCDD/F à un autre procédé de traitement physicochimique ou biologique.

La photolyse par lumière du soleil (Kieatiwong et al., 1990; McPeters & Overcash, 1993) et l'irradiation aux rayons ultraviolets (Choi, Hong, Chang & Cho, 2000; Gruden et al., 2004; Katsumata, Kaneco, Suzuki, Ohta & Yobiko, 2006; Konstantinov et al., 1999; Liu, Zheng & Xu, 2002; Wu, Chang-Chien & Lee, 2004) ont permis une dégradation substantielle des PCDD/F. Le toluène et le 1-octanol comme solvant de l'OCDD ont permis d'atteindre un rendement de photolyse aux rayons ultraviolets de 72%, mais un rendement nul est observé lorsque l'acétone, du méthanol ou de l'acétonitrile sont utilisés (Choi, Choi & Mhin, 2004).

La photolyse combinée à l'oxydation au peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) en présence de fer ferreux (Fe^{2+}) appelé réactif de Fenton permet la dégradation complète des congénères TCDD à HxCDD et la dégradation partielle des HpCDD et OCDD (Katsumata et al., 2006). Les essais de Kao et Wu (2000) ont permis d'identifier les sous-produits d'oxydation de la TCDD par le réactif de Fenton : 2,4-diméthylphénol, 4,5-dichlorocatechol, 1,2-dichlorobenzène, 2- et 4-chlorophénol, chlorobenzène, chlorophénol, o-crésol, phénol et benzène. Ces sous-produits d'oxydation sont ensuite complètement biodégradés en 35 jours dans un milieu aérobie (Kao & Wu, 2000).

L'extraction par l'huile d'olive des OCDD/F et HpCDD/F d'un sol contaminé a permis d'extraire 91% de TEQ qui a ensuite été dégradé à 99% de TEQ par photolyse aux rayons ultraviolets (Isosaari, Tuhkanen & Vartiainen, 2001). L'éthanol est aussi un solvant qui permet d'extraire

80%+ des PCDD/F hautement chlorés de sols contaminés par 10 cycles d'extraction à 60°C (Jonsson, Lind, Lundstedt, Haglund & Tysklind, 2010). L'eau en condition supercritique (très haute température et pression) permet d'extraire les PCDD et la déchloration est ensuite possible par le fer zéro valent (FZV) (Kluyev, Cheleptchikov, Brodsky, Soyfer & Zhilnikov, 2002) ou le peroxyde d'hydrogène (Harjanto et al., 2000).

Le procédé APEG utilise les hydroxydes de métaux alcalins et le polyéthylène glycol comme réactifs pour traiter des sols, boues, sédiments et huiles contaminés aux produits halogénés comme le PCB, les PCDD/F, les terphényles polychlorés (PCTP) et certains pesticides (Freeman & Harris, 1995). Le procédé est dans les années 1980 une alternative abordable à la combustion pour la dégradation des pesticides (Ware et al., 2003). Le procédé APEG permet d'atteindre un niveau non détectable de PCDD/F contenu dans une huile de PCP avec une limite de détection de l'ordre de la partie par trillion (ppt) (Freeman & Harris, 1995). C'est un procédé *ex-situ* où les réactifs sont mélangés au sol contaminé préalablement dégrillé et sont chauffés à 100-180°C pendant 1 à 5 heures (Freeman & Harris, 1995). Les sols décontaminés sont ensuite lavés à l'eau, neutralisés à l'acide et asséchés (Freeman & Harris, 1995). Pour la dégradation des PCDD/F l'hydroxyde de potassium est le métal utilisé et donne au procédé le nom est KPEG (Ware et al., 2003).

Les métaux de basse valence comme le zinc, le magnésium et le fer peuvent être utilisés pour la déshalogénéation de contaminants halogénés (Krishnamurthy & Brown, 1980). L'utilisation avec succès de granules de fer zéro valent (FZV), abordables et faciles à manipuler, pour la dégradation de contaminants comme le perchloroéthylène, le tétrachlorure de carbone et certains aromatiques halogénés a poussé l'investigation de plusieurs métaux à valence zéro pour la restauration environnementale et est maintenant considérée comme le moyen le plus efficace de décontamination (Geiger et al., 2009). Or, peu de résultats ont été publiés sur la déchloration des PCDD/F hautement chlorés par le FZV.

La section 1.5 fait une revue exhaustive des recherches sur le traitement des contaminants chlorés par les métaux à faible valence.

1.5 Effet des métaux sur les contaminants chlorés

La déchloration réductive des composés organochlorés par les métaux à valence zéro implique des réactions abiotiques, hétérogènes et électrochimiques où le métal est oxydé et le composé organochloré est réduit (Gillham & O'Hannesin, 1994). La réaction de déchloration du tétrachlorure de carbone (CT), du perchloroéthylène (PCE) et du trichloroéthylène (TCE) par les métaux zéro valent semble avoir une cinétique de pseudo-premier ordre (Cheng & Wu, 2000; Clark II, Rao & Annable, 2003; Feng & Lim, 2005; Ma & Wu, 2008; Wang & Zhang, 1997).

Les métaux principalement concernés par les recherches sont le fer et le zinc. Leur potentiel d'oxydo-réduction standard est de -0,44 V pour le fer et de -0,763 V pour le zinc. Avec une réactivité plus faible que le zinc, l'utilisation du fer peut mener à l'accumulation de produits de déchloration intermédiaires plus toxiques que le contaminant mère. Un désavantage de la déchloration au fer zéro valent (FZV) est la formation d'un film oxydé à la surface du fer qui réduit la réactivité de celui-ci. L'activité du fer est en effet difficile à conserver vu qu'une fois en contact avec l'air, le fer perd de sa réactivité envers les composés chlorés. Différentes techniques ont été élaborées pour conserver la réactivité du FZV : l'oscillation ultrasonique pour enlever le film oxydé sur la surface du FZV, le voltage externe pour garder la surface active, l'ajout de métal plaqué comme le palladium et le nickel et la diminution de la taille des particules de fer à une échelle nanométrique (Cheng & Wu, 2000).

Le zinc peut sembler une alternative intéressante au fer, car ses oxydes plus solubles que les oxydes de fer permettent de garder la surface de réaction active plus longtemps. Avec un pouvoir réducteur plus fort que le fer, le zinc offre des taux de dégradation plus élevés. Or, le Zn^{2+} , produit de la déchloration réductive, pose un risque pour la santé s'il se retrouve dans l'eau potable (Ma & Wu, 2008). L'applicabilité du traitement des composés organiques chlorés au FZV dépend du taux de réaction et des sous-produits de déchloration.

Plusieurs chercheurs tentent donc d'optimiser l'effet du fer en le combinant à du nickel, du palladium, de l'argent, du platine ou en le soumettant à un prétraitement à l'acide (Clark II et al., 2003; Feng & Lim, 2005; Schrick, Blough, Jones & Mallouk, 2002; Wang & Zhang, 1997). Or, le palladium, l'argent et le platine sont des métaux précieux et beaucoup plus dispendieux que le nickel. La taille des particules de fer utilisées joue aussi un rôle important dans l'efficacité du traitement et le fer de taille nanométrique produit en laboratoire semble plus efficace que le fer

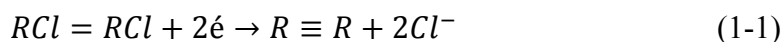
commercial de taille micrométrique (Lowry & Johnson, 2004; Schrick et al., 2002; Zhang & Elliott, 2006; Zhang, Wang & Lien, 1998).

1.5.1 Mécanismes

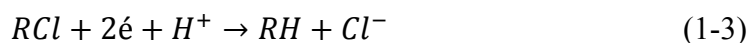
Les travaux effectués sur la déchloration du trichloroéthylène (TCE) par le FZV identifient les réactions en jeux, les voies réactionnelles et les produits de déchloration intermédiaires et finaux. Les produits finaux de la déchloration réductive du TCE par le FZV sont l'éthane et l'éthylène. Comme les PCDD/F, les éthylènes chlorés sont synthétisés par l'homme et leur déchloration partielle produit des intermédiaires plus toxiques que les contaminants d'origine. Cette problématique est aussi présente lors de la déchloration des PCDD/F et de l'intermédiaire 2,3,7,8-TCDD, un des congénères les plus toxiques.

Deux voies réactionnelles parallèles de déchloration du TCE sont identifiées par Hara et al. (2005). La première est une réaction d'hydrogénolyse passant par les congénères du dichloroéthylène et chloroéthylène. La seconde voie réactionnelle est l'élimination réductive via le chloroacéthylène, quoique non identifié, et l'acétylène. Arnold et Roberts (1998) ont établi que le taux de réaction entre le chloroacéthylène et l'acétylène était quatre fois supérieur à celui du TCE vers le chloroacéthylène. Le chloroacéthylène est consommé dès sa formation ce qui explique que Hara et al. (2005) n'en ai pas retrouvé comme produit intermédiaire.

La principale voie réactionnelle de la déchloration du TCE est l'élimination réductive (Équation 1-1) qui, selon l'étape réactionnelle, présente un taux de réaction 10 à 100 fois plus élevé que l'hydrogénolyse (Hara, Ito, Suto, Inoue & Chida, 2005).



L'hydrogénolyse semble une voie possible pour la déchloration des PCDD/F par laquelle le fer fournit les électrons et l'eau les protons (Équation 1-2 et 1-3). La réaction de déchloration de composés organiques halogénés par métaux zéro valent est de pseudo-premier ordre et se produit à la surface du métal par substitution, un à un, des atomes de chlore pour un atome d'hydrogène (Gillham & O'Hannesin, 1994; Hara et al., 2005; Wang, Huang, Fennell & Peng, 2008).



1.5.2 Déchloration des polychlorodibenzodioxines et polychlorodibenzofuranes (PCDD/F)

La déchloration des PCDD/F par les métaux est un traitement novateur peu documenté. Différents métaux ont déjà été testés dont le cuivre, le calcium métallique, le zinc, le fer, le magnésium et le palladium sur carbone. Les facteurs qui semblent favoriser la déchloration sont l'augmentation de la température, l'ajout d'un deuxième métal et la diminution de la taille de particule de métal. Pour les PCDD faiblement chlorées les taux de réactions semblent augmenter avec le degré de chloration du congénère (TCDD>TrCDD>DCDD) (Wang et al., 2008).

Le fer n'a un effet que sur les PCDD/F dissoutes (Geiger et al., 2009). Or, la solubilité dans l'eau à 25°C passe de $5,5.10^{-4}$ mg/L pour le 1,2,3,4-TCDD à $7,4.10^{-8}$ mg/L pour l'OCDD (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, 2006). Les PCDD/F sont peu soluble dans l'eau, très hydrophobes, et donc peu disponibles dans l'eau pour la déchloration au FZV.

Un mélange eau:éthanol (1:1, v/v) permet la déshalogénéation de l'OCDD et l'OCDF par le palladium sur carbone (Pd/C) à 50°C (Zhang, Chen, Zhang, Ni & Liang, 2007; Zhang et al., 2008). Zhang, Chen et al. (2007, 2008) ont répété leurs tests à 30°C, 50°C et 80°C et le meilleur rendement fut atteint à 80°C quoique l'écart d'efficacité entre les trois températures ne soit que de 4%. L'éthanol sert non seulement de solvant organique, mais aussi d'accélérateur en enlevant la couche oxydée à la surface du métal (Mitoma et al., 2004; Xia et al., 2003).

Les conditions expérimentales et les résultats des études portant sur la déchloration des PCDD/F par les métaux sont résumés au Tableau 1.6.

Tableau 1.6: Conditions expérimentales des essais de déchloration des PCDD/F par les métaux
zéro valent

Matériaux	Dose % m/v	Composé traité	Rendement %	T°, Pression °C, atm	Temps h	Solvant	Référence
Fer zéro valent	20	TCDD	2	Amb., atm.	1200	H ₂ O	(Kim, Tratnyek & Chang, 2008)
	7	OCDD	99,5	250, atm.	1	H ₂ O	(Kluyev et al., 2002)
Fe/Pd	20	TCDD	90	Amb., atm.	48	H ₂ O	(Kim, Tratnyek, et al., 2008)
Zinc zéro valent	2	1,2,3,4-TCDD	86	22, atm.	1	H ₂ O	(Wang et al., 2008)
	N.S.	OCDD	40	N.S.	24	H ₂ O	(Adriaens, Chang & Barkovskii, 1996)
Cuivre zéro valent	50	OCDD/F à DCDD/DCDF	93	120, atm.	20	Benzène	(Hagenmaier, Brunner, Haag & Kraft, 1987)
Calcium métallique	7,3	TCDD/F à OCDD/F	98 et +	Amb., atm.	24	C ₂ H ₆ O	(Mitoma et al., 2004)
Palladium sur carbone		OCDD	94	30, atm.			
	1	OCDD	96	50, atm.	3	H ₂ O:	(Zhang et al., 2007)
		OCDF	97,6	30, atm.		C ₂ H ₆ O	(Zhang et al., 2008)
		OCDF	98,8	50, atm.		(1:1)	
		OCDF	98,8	50, atm.			
	1,6	2,7-DCDD	100	30, atm.	1		
	1,6	2,8-DCDD	100	30, atm.	1	2- propanol	(Ukisu & Miyadera, 2003)
	1,7	1,2,3,4-TCDD	92	45, atm.	0,5		
Mg/Na «Ball Mill»	3	PCDD/F	98	Amb., atm.	0,5	C ₂ H ₄ (NH ₂) ₂	(Birke, Mattik, Runne, Benning & Zlatovic, 2006)

1.5.3 Déchloration des autres contaminants chlorés

Les recherches sur la déchloration par métaux zéro valent de contaminants chlorés autres que les PCDD/F comme les éthylènes chlorés, le PCP et les PCB sont plus nombreuses et avancées. Les essais effectués sur les contaminants chlorés permettent de comprendre les mécanismes et les facteurs d'influence de la déchloration aux métaux zéro valent. Les principaux facteurs d'influence sont la fraîcheur, la composition et la dose du métal zéro valent, la concentration initiale en contaminants et la toxicité des produits intermédiaires. Les conditions expérimentales et les résultats des essais sur la déchloration de contaminants chlorés par métaux zéro valent sont présentés au Tableau 1.7.

La propreté de la surface des particules de fer favorise la déchloration (Matheson & Tratnyek, 1994). La réactivité du FZV dépend non seulement de sa propreté, mais aussi de sa source et de son exposition à l'air ou à toute autre oxydation potentielle et ne dépend pas de sa surface spécifique comme certaines études semblent conclure (Cheng & Wu, 2000). La comparaison entre deux sources différentes de FZV montre qu'une poudre fine de fer (99% pur) entreposée à l'air pendant quelques mois n'a presque pas d'effet sur la déchloration du TCE après un temps de réaction de plus de dix jours tandis que le fer (99,999% pur) en granules entreposé sous atmosphère d'azote a un effet considérable (Cheng & Wu, 2000).

Le prétraitement du FZV à l'acide chlorique (HCl) permet selon Matheson & Tratnyek (1994) de réactiver le FZV ayant été en contact avec l'air en éliminant le film oxydé. Or, ce prétraitement a des désavantages comme la perte de plusieurs particules durant le traitement et l'accélération de l'oxydation du fer, problématique lorsque le fer entre en contact avec l'air durant ou après le prétraitement (Cheng & Wu, 2000; Su & Puls, 1999).

La dose de métal zéro valent semble un facteur d'influence pour la déchloration des contaminants chlorés. La réactivité du PCP augmente avec la dose de FZV selon Hou, Wan et al. (2009) et la linéarité entre la charge en FZV et le taux de déchloration du PCE est observée dans l'intervalle 0-0,5 g-FZV/160 mL par Arnold et Roberts (2000). Au-delà de 0,5 g-FZV/160 mL le brassage pourrait être insuffisant.

La concentration initiale et le degré de chloration des contaminants ont une influence sur l'efficacité de déchloration. Les taux réactionnels semblent diminuer avec l'augmentation de la concentration initiale en PCE (Arnold & Roberts, 2000). La compétition pour les sites

réactionnels pourrait être en cause. La réactivité des éthylènes chlorés semble inversement proportionnelle au degré de chloration. Or, cette tendance ne fait pas l'unanimité dans la littérature (Arnold & Roberts, 2000).

La déchloration partielle des contaminants engendre la production de produits intermédiaires. Le FZV et le zinc zéro valent ne réduisent pas complètement le CT en méthane et du DCM s'accumule (Feng & Lim, 2005). Les produits de déchloration intermédiaires du PCE, le TCE, *cis*-DCE et *trans*-DCE posent un risque pour la santé comme ceux de la déchloration des PCDD/F (Arnold & Roberts, 2000). La déchloration partielle du PCE ne diminue pas nécessairement la toxicité globale et les produits du traitement aux métaux doivent être contrôlés. Le TCE et *cis*-DCE sont des contaminants pour l'eau potable et leur présence influence la conception et la viabilité économique des traitements aux métaux (Arnold & Roberts, 2000).

Le pH augmente légèrement de 0,3 durant la déchloration du PCE et de ces produits intermédiaires (Arnold & Roberts, 1998, 2000). Or, les résultats de Meng, Guan & al. (2006) montrent que le pH est resté neutre pendant la réaction de déchloration du CT par le FZV. Dans les deux cas, le pH ne semble pas être grandement affecté par la déchloration.

Tableau 1.7: Résultats de déchloration des contaminants chlorés par les métaux zéro valent

Matériaux	Dose % m/v	Composé traité	Rendement %	T°, P °C, atm	Temps h	Solvant	Référence
Fer zéro valent	25	TCE	100	Amb., atm.	100	H ₂ O	(Gillham & O'Hannesin, 1994)
	8	<i>trans</i> -DCE <i>cis</i> -DCE	95 70	Amb., atm.	144	H ₂ O	(Roberts, Totten, Arnold, Burris & Campbell, 1996)
	2	TCE	10	22, atm.	3	H ₂ O	(Wang & Zhang, 1997)
	7	PCE	10	Amb., atm.	3	H ₂ O	(Zhang et al., 1998)
		TCE	0				
		<i>cis</i> -DCE	0				
		VC	0				
	136	8-PCB	100	250, 200	4	H ₂ O	(Yak, Wenclawiak, Cheng, Doyle & Wai, 1999)
		7-PCB	100		8		
		6-PCB	97,5		8		
		5-PCB	54,5		8		
	0,16	<i>cis</i> -DCE	80	Amb., atm.	32	H ₂ O	(Arnold & Roberts, 2000)
	20	TCE	60	25, atm.	250	H ₂ O	(Cheng & Wu, 2000)
	10	PCP	89	23, atm.	600	H ₂ O	(Kim & Carraway, 2000)
	25	PCE	80	Amb., atm.	336	H ₂ O	(Clark II et al., 2003)
		PCE	17			H ₂ O:C ₂ H ₆ O (1:1)	
	12,5	CT	100	22, atm.	4	H ₂ O	(Feng & Lim, 2005)
		CF	95				
	0,4	TCE-DCE	1	25, atm.	480	H ₂ O	(Hara et al., 2005)
		TCE-VC	0				
		TCE⇒acétylène	10				
		TCE⇒éthylène	30				
		TCE⇒éthane	5				
		TCE⇒sorption	35				
	4	CCl ₄	80	Amb., atm.	4,2	H ₂ O	(Meng, Guan, Wu & Wang, 2006)
	1	PCE	77	25, atm.	576	H ₂ O	(Ma & Wu, 2008)
	5	Métolachlore	91	25, atm.	960	H ₂ O;sol	(Kim et al., 2010)
Zinc zéro valent	20	TCE	100	25, atm.	250	H ₂ O	(Cheng & Wu, 2000)
	12,5	CT	100	22, atm.	1,5	H ₂ O	(Feng & Lim, 2005)
		CF	95				

1.5.4 Optimisation de la déchloration par métaux zéro valent modifiés

Les métaux zéro valent montrent un potentiel pour le développement de traitements extensifs en conditions ambiantes des contaminants chlorés par déchloration, mais les réactions sont souvent lentes et incomplètes. À date, l'optimisation de l'efficacité de déchloration passe par l'augmentation de la réactivité du métal et de la disponibilité du contaminant liée à sa solubilité. La taille des particules de métal est réduite à l'échelle nanométrique, un second métal est ajouté pour former un complexe bimétallique, un solvant organique est mélangé à l'eau ou plusieurs de ces modifications sont combinées. Les conditions expérimentales et les résultats des essais sur la déchloration de contaminants chlorés par métaux zéro valent modifiés sont présentés au Tableau 1.8.

L'ajout de certains métaux au FZV pour former un composé bimétallique favorise la réaction de réduction en agissant comme catalyseur en réduisant la formation du film oxydé à la surface du FZV et induisant la libération d'électrons due au potentiel entre les deux métaux (Cheng & Wu, 2000; Gavaskar, Sass & Drescher, 1998). Par exemple, le temps de demi-vie du TCE a été mesuré à 239 h avec le fer seul et est réduit à 3,9-5 h et 1,3 h avec l'ajout de nickel et de palladium respectivement (Cheng & Wu, 2000). L'ajout de nickel, de cuivre et de palladium au FZV et au zinc zéro valent permet de catalyser la déchloration réductive et d'augmenter le taux de réaction (Geiger et al., 2009; Kim, Shin, Choi, Seo & Baek, 2008). Le fer plaqué au nickel a atteint le plus haut taux de dégradation du PCE suivi du fer traité à l'acide (Clark II et al., 2003). Dans certains cas, le composé bimétallique Fe/Pd n'est pas plus performant que le FZV seul comme pour la déchloration du PCP (Kim & Carraway, 2000). Dans plusieurs travaux il est question de FZV de taille nanométrique plaqué au palladium or, il est aussi efficace d'ajouter séparément les deux métaux sans nécessairement plaquer le fer (Cheng & Wu, 2000).

L'ajout d'éthanol comme bi-solvant diminue la déchloration du PCE, car la réaction de déchloration aurait lieu à la surface des particules de fer et la solubilité du PCE dans l'éthanol empêcherait la réaction de se produire (Clark II et al., 2003).

La combinaison du traitement biologique au traitement physicochimique par métaux zéro valent semble une autre voie d'optimisation prometteuse. En combinant le FZV à une communauté de bactérie anaérobie, l'efficacité de déchloration du PCE passe de 77% à 99,9% (Ma & Wu, 2008).

Tableau 1.8: Essais de déchloration des contaminants chlorés par métaux zéro valent modifiés

Matériaux	Dose % m/v	Composé traité	Rendement %	T°, P °C, atm	Temps h	Solvant	Référence
Fe+acide	0,3	PCP	50	25, atm.	2	H ₂ O	(Hou et al., 2009)
	20	TCE	100	25, atm.	250	H ₂ O	(Cheng & Wu, 2000)
Fe/Ni	25	PCE	97	Amb., atm.	336	H ₂ O	(Clark II et al., 2003)
		PCE	9			H ₂ O:C ₂ H ₄ O (1 :1)	
nFe	2	TCE	100	22, atm.	3	H ₂ O	(Wang & Zhang, 1997)
	7	PCE	100	Amb., atm.	3	H ₂ O	(Zhang et al., 1998)
		TCE	100				
		<i>cis</i> -DCE	100				
		VC	90				
	0,25	CT	100	22, atm.	1	H ₂ O	(Feng & Lim, 2005)
		CF	95				
	13	HxCB	60	25, atm.	24	H ₂ O	(Shih, Chen, Chen, Tai & Tso, 2009)
nFe/Ni	0,25	CT	100	22, atm.	0,33	H ₂ O	(Feng & Lim, 2005)
		CF	100				
nFe/SiO₂	2	TCE	8	Amb., atm.	8	H ₂ O	(Zheng et al., 2008)
Fe/Pd	2	TCE	100	22, atm.	3	H ₂ O	(Wang & Zhang, 1997)
	20	TCE	100	25, atm.	250	H ₂ O	(Cheng & Wu, 2000)
	10	PCP	29	23, atm.	600	H ₂ O	(Kim & Carraway, 2000)
	2	TCE	100	22, atm.	3	H ₂ O	(Wang & Zhang, 1997)
nFe/Pd	7	PCE	100	Amb., atm.	3	H ₂ O	(Zhang et al., 1998)
		TCE	100				
		<i>cis</i> -DCE	100				
		VC	100				
	10	PCB	55	Amb. atm.	720	H ₂ O:CH ₄ O (2:1)	(Lowry & Johnson, 2004)
	13	HxCB	70	25, atm.	24	H ₂ O	(Shih et al., 2009)
Mg/Pd	2,5	1-PCB	50	Amb., atm.	1	CH ₄ O	(DeVor et al., 2008)
		2-PCB	50		1,5		
		3-PCB	70		2		
	2,5	1-PCB	23	Amb., atm.	1	H ₂ O:CH ₄ O (9:1)	(DeVor et al., 2008)
		2-PCB	48		1,5		
		3-PCB	58		2		

Le potentiel des métaux à valence zéro pour la déchloration des composés chlorés est connu et les travaux en sont à l'optimisation des conditions de déchloration. Les travaux effectués à ce jour sont uniquement des essais en laboratoire sur l'effet d'un métal pur sur un composé ou un congénère isolé. Qu'en est-il du traitement d'une eau contaminée à plusieurs contaminants chlorés? Ou de l'efficacité de métaux à valence zéro non purs ou issus de résidus d'aciérie? Il reste encore à vérifier l'applicabilité de la déchloration aux métaux à valence zéro à une technologie de traitement.

La présente vise à vérifier l'applicabilité de la déchloration des PCDD/F par le FZV intégré à une technologie extensive de traitement. L'idée est de sortir le fer zéro valent du laboratoire et d'essayer de traiter une eau contaminée au PCP et à un mélange de congénères de PCDD/F. Le fer zéro valent utilisé est une scorie d'aciérie, un produit résidu contenant une grande proportion de fer, mais aussi du nickel, du cuivre et d'autres métaux en très faible quantité (Tableau 2.5).

1.6 Barrières réactives perméables

La technologie à l'essai pour la présente est un filtre réactif. Il consiste en quatre zones successives de traitement, la première étant une zone anaérobie réductive contenant le FZV et visant à déchlorer le PCP mais surtout les PCDD/F hautement chlorés. La section 2.2 décrit précisément la technologie à l'essai. Le filtre réactif peut être comparé à une barrière réactive perméable intégrée dans un marais filtrant artificiel à écoulement horizontal sous-surfacique. Les sections 1.6 et 1.7 introduisent les barrières réactives perméables et les marais filtrants artificiels.

Les barrières réactives perméables sont des systèmes de traitement des eaux souterraines passifs et *in-situ*. Elles traitent l'eau qui s'écoule à travers la barrière, mais elles ne permettent pas de traiter la source de la contamination (Geiger et al., 2009). La barrière réactive perméable au FZV est un des procédés de tête pour traiter les eaux contaminées aux organohalogénés et aux ions métalliques oxydés (Noubactep, 2010). Elle est constituée de FZV à 100% ou d'un mélange de FZV et de matériau inerte (gravier, sable, etc.). Elle est une solution économiquement avantageuse par rapport aux traitements traditionnels. Les barrières réactives perméables pourraient, selon les données préliminaires, avoir une durée de vie de plusieurs années Arnold & Roberts (2000). Selon Arnold & Roberts (2000), l'élaboration des mécanismes et cinétiques réactionnels permettrait d'optimiser les barrières réactives pour le traitement des solvants chlorés. Récemment, l'adsorption, la co-précipitation et l'exclusion ont été identifiées comme

mécanismes d'enlèvement des contaminants par les barrières réactives perméables en plus des processus connus et acceptés de dissolution oxydative du fer (corrosion) et la réduction des contaminants (Noubactep, 2010).

L'homogénéité de la conductivité hydraulique des barrières doit être assurée pour avoir un temps de résidence uniforme. L'hétérogénéité de la conductivité hydraulique par court-circuitage diminue le temps de résidence et l'efficacité de la barrière réactive. Un substrat homogène et une barrière épaisse limitent les variations de débit dans la barrière et favorisent un traitement uniforme. Pour une barrière mince, une zone homogène peut être placée juste avant et après la barrière pour distribuer convenablement le débit à travers celle-ci. La conductivité hydraulique de la barrière par rapport à la conductivité de l'aquifère influence la trajectoire de l'eau. Si la conductivité de la barrière est inférieure à celle de l'aquifère, l'eau aura tendance à contourner la barrière. Inversement, l'eau convergera vers la barrière si sa conductivité est supérieure à celle de l'aquifère environnant. (Benner, Blowes & Molson, 2001)

La capacité de traitement d'une barrière réactive est régie par sa réactivité et sa longévité, car le débit de contaminant consomme la capacité réactionnelle de la barrière (Benner et al., 2001). Le modèle d'éléments finis en trois dimensions WATFLOW permet de simuler en régime permanent l'écoulement à travers une barrière réactive et l'aquifère qui l'entoure en fonction des différentes conductivités hydrauliques (Benner et al., 2001).

Souvent, les matériaux réactifs utilisés dans les barrières réactives sont des matériaux recyclés ou des déchets d'une industrie. L'impact majeur des constituants inorganiques sur la technologie est la formation de précipités à la surface du FZV qui désactive les sites et peut colmater la barrière (Interstate Technology & Regulatory Council, 2011). La formation des précipités comme le carbonate de calcium ou le carbonate de fer a tendance à faire augmenter le pH avec la corrosion du fer (Interstate Technology & Regulatory Council, 2011). La présence de nitrate, sulfate et d'oxygène influence la géochimie du fer. Les recherches visent donc à prévenir la perte de performance du fer (Interstate Technology & Regulatory Council, 2011). La production de magnétite et de rouille verte observée dans une barrière réactive au fer pilote est prometteuse pour la technologie, car ces produits n'inhibent pas la réaction de déchloration comme les oxydes (Fe^{2+} , Fe^{3+}) et oxyhydroxyde ($\text{FeO}(\text{OH})$) de fer peuvent le faire (Ritter, Odziemkowski & Gillham, 2002).

Les barrières font généralement partie d'un traitement séquentiel qui implique d'autres technologies. La barrière peut être utilisée en polissage ou en traitement préliminaire selon le site et la contamination. (Interstate Technology & Regulatory Council, 2011)

1.7 Marais filtrants artificiels

Les marais artificiels sont utilisés pour traiter les eaux municipales, industrielles, pluviales et de drainage minier acide (The Interstate Technology & Regulatory Council, 2003). Ils permettent de combiner les effets des plantes, des microorganismes et du sol, dont des processus d'enlèvement physiques, chimiques et biologiques. Le marais artificiel est une technologie extensive; nécessitant peu d'énergie et d'entretien. De plus, les coûts d'installation sont assez faibles par rapport aux traitements classiques.

1.7.1 Types

Il existe deux types de marais artificiels, les marais surfaciques (à écoulement en surface) et sous-surfaciques (à écoulement sous la surface). Les marais surfaciques sont plus appropriés pour un polissage en aval d'un traitement secondaire. Un affluent à forte charge organique traité par marais filtrant pourrait entraîner la prolifération d'insectes et le dégagement d'odeurs. Les marais surfaciques utilisent une superficie plus grande que les marais sous-surfaciques pour une même charge de contamination à traiter, mais sont moins coûteux et plus simples à concevoir (The Interstate Technology & Regulatory Council, 2003). Les marais sous-surfaciques à écoulement horizontaux ont des apports limités en oxygène et sont en conditions anaérobie ou anoxie. Les marais sous-surfaciques limitent l'exposition aux contaminants par rapport au marais surfacique, le substrat procure support pour les microorganismes et en climat froid il est avantageux vu que le sol isole le marais (The Interstate Technology & Regulatory Council, 2003)

1.7.2 Écoulement

L'écoulement dans le marais peut être horizontal ou vertical. L'écoulement horizontal est souvent privilégié vu sa simplicité d'opération, mais l'écoulement vertical est largement utilisé dans l'industrie minière. L'hydrodynamique des marais a un impact sur la sédimentation, l'aération, l'activité biologique et l'adsorption par le sol.

Le profil d'écoulement du marais ressemble normalement soit à un réacteur piston idéal ou à un réacteur complètement mélangé idéal. Dans un réacteur piston l'affluent progresse en front tandis que dans un réacteur complètement mélangé l'affluent est immédiatement dilué dans le volume total du marais et les concentrations sont considérées uniformes dans tout le marais. Avec le profil d'écoulement, le TRH_v théorique pour le marais idéal peut être calculé. L'essai de traçage permet d'estimer le temps de rétention hydraulique des vides (TRH_v) et de caractériser la non-idéalité de l'hydrodynamique du marais. C'est aussi un outil de diagnostic de courts-circuits ou de zones mortes.

L'essai de traçage consiste à injecter à l'affluent du marais un élément qui a une très faible réactivité avec le substrat, appelé traceur, et à analyser dans le temps la concentration de traceur recueillie à l'effluent du marais. Le bromure est l'élément traceur de choix pour les essais dans le sol et l'eau dû à sa faible toxicité et réactivité dans la majorité des environnements, la simplicité d'analyse et sa concentration de fond souvent très faible (Smith, Gordon, Madani & Stratton, 2005). Le traçage dure habituellement trois fois plus longtemps que le TRH_v théorique calculé. L'interprétation des résultats de traçage permet de décrire les fonctions de distribution du temps de rétention hydraulique $E(t)$, le temps de rétention moyen t_m et la fonction de distribution cumulative $F(t)$ (Fogler, 2006). L'essai de traçage permet aussi d'identifier le type de réacteur, piston ou complètement mélangé, qui décrit le mieux son hydrodynamique.

1.7.3 Média

Les plantes, le sol et sédiments, la biomasse microbienne et la phase aqueuse chargée de contaminants sont les quatre compartiments qui constituent un marais (Imfeld, Braeckevelt, Kusch & Richnow, 2009). Le marais surfacique comprend évidemment moins de sol et sédiment qu'un marais sous-surfacique. La base du marais sous-surfacique est un substrat poreux (gravier, sable, roche, tourbe, sol) à travers lequel l'eau circule sous la surface du sol et sur lequel les microorganismes s'appuient.

Typiquement, les marais artificiels sont plantés de plantes pouvant supporter la saturation comme le phragmite, la quenouille, le jonc et le carex (The Interstate Technology & Regulatory Council, 2003). Dans les marais surfaciques peuvent aussi contenir des plantes flottantes et submergées. Le roseau commun exotique (*Phragmites australis*) ne peut plus être utilisé dans de nouvelles installations de marais artificiel au Québec vu la nature envahissante de la plante.

1.7.4 Efficacité d'enlèvement

Les facteurs qui influencent le rendement du marais par le temps de rétention sont le débit, les dimensions du marais, la perméabilité du sol, les profils de circulation, de fluctuation et de distribution et les conditions d'eaux souterraines (Smith et al., 2005). L'optimisation du marais nécessite la minimisation du court-circuitage et la maximisation du contact entre les contaminants et le substrat et les plantes (Smith et al., 2005).

Des mécanismes physicochimiques; la filtration, la sorption, la photolyse, la volatilisation, l'oxydo-réduction et la précipitation, et biologiques; la rhizodégradation, la biodégradation, la phytoaccumulation et la phytovolatilisation sont en jeu dans le fonctionnement des marais artificiels (The Interstate Technology & Regulatory Council, 2003). Selon la contamination à traiter, les processus nécessaires sont favorisés par le choix du substrat et des conditions d'opération du marais.

Les marais artificiels sont efficaces pour l'enlèvement des matières en suspensions, de la demande biochimique en oxygène (DBO), du nitrate, du phosphore, des métaux et des composés organiques et inorganiques (The Interstate Technology & Regulatory Council, 2003).

Le traitement des hydrocarbures aliphatiques et polycycliques par les marais artificiels est reconnu, mais peu de documentation relate l'enlèvement des aromatiques polycycliques chlorés comme les PCB et les pesticides (The Interstate Technology & Regulatory Council, 2003). La biodégradation aérobie et anaérobie est le mécanisme prédominant pour la dégradation des hydrocarbures dans les marais (The Interstate Technology & Regulatory Council, 2003).

L'enlèvement du monochlorobenzène (MCB), 1,2-dichlorobenzène (1,2-DCB) et 1,4-dichlorobenzène (1,4-DCB) a été testé par marais artificiel à écoulement horizontal sous-surfacique planté de *Phragmites australis* et non planté pour référence (Braeckevelt et al., 2008). Le marais planté a montré une efficacité d'enlèvement de 48% et 38% pour le MCB et le 1,4-DCB respectivement tandis que l'enlèvement du MCB et 1,2-DCB a été moins important dans le marais non planté (Braeckevelt et al., 2008). Aucun marais n'a eu d'effet sur le 1,2-DCB (Braeckevelt et al., 2008). Les plantes jouent donc un rôle important pour l'enlèvement de certains contaminants.

CHAPITRE 2 MÉTHODOLOGIE

Le chapitre 2 présente les activités effectuées pour remplir l'objectif de la présente. Le protocole des essais au laboratoire sur l'effet du FZV est présenté en premier lieu. Ensuite, la méthode de caractérisation du système de filtres réactifs pilotes, de son affluent, de son hydraulique et de son efficacité est présentée.

2.1 Essais au laboratoire sur l'effet du FZV

Des essais en cuvée permettant d'observer l'efficacité du FZV à déchlorer les PCDD/F ont été effectués au Laboratoire du génie de l'environnement de Polytechnique Montréal.

2.1.1 Réactifs

Les PCDD/F proviennent de copeaux de poteaux de bois en fin de vie utile (environ 25 ans d'usure) ayant été traités au PCP. Les deux premiers pieds à la base des poteaux ont été utilisés pour les copeaux vu que le PCP s'y est concentré par gravité durant la vie utile du poteau. Les copeaux de bois ont macéré dans l'eau (proportion volumique eau:bois d'environ 3:1) à l'extérieur pendant environ un mois (Figure 2–4). C'est l'eau fortifiée qui a été utilisée comme source de PCDD/F. Un échantillon d'eau fortifiée a été envoyé directement chez Maxxam pour analyser la concentration en composés phénoliques chlorés (phénol, mono-, di-, tri-, tétra, penta-), chlorures et PCDD/F (tétra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-) pour caractériser les conditions initiales. Des bouteilles en verre ambré munies de bouchons couverts de téflon ont été utilisées pour transporter l'eau macérée du site de macération au laboratoire.

Le fer zéro valent en poudre (25 μm , 550 mesh) est un produit résidu qui provient de scories d'aciérie de chez Harsco.

2.1.2 Réacteur en cuvée

Les essais ont été effectués dans des bouteilles d'un litre en verre ambré fermées avec un bouchon couvert de téflon. 950 mL d'eau fortifiée ou, pour les essais bisolvant eau:éthanol et eau:huile de silicone, 475 mL d'eau fortifiée et 475 mL d'éthanol ou d'huile de silicone sont ajoutés dans la bouteille. De l'azote est alimenté dans l'eau pendant 15 minutes pour éliminer l'oxygène dissout (Hara et al., 2005). Le fer est ensuite ajouté rapidement dans la bouteille et

celle-ci est refermée immédiatement. Trois quantités de fer sont testées; 3%, 9% et 15% (m/v). Les bouteilles sont agitées à 20 tr/min dans un mélangeur rotatif (Figure 2–1) à température ambiante. Trois temps de rétention sont testés; 2,2; 4,4 et 6,6 jours.

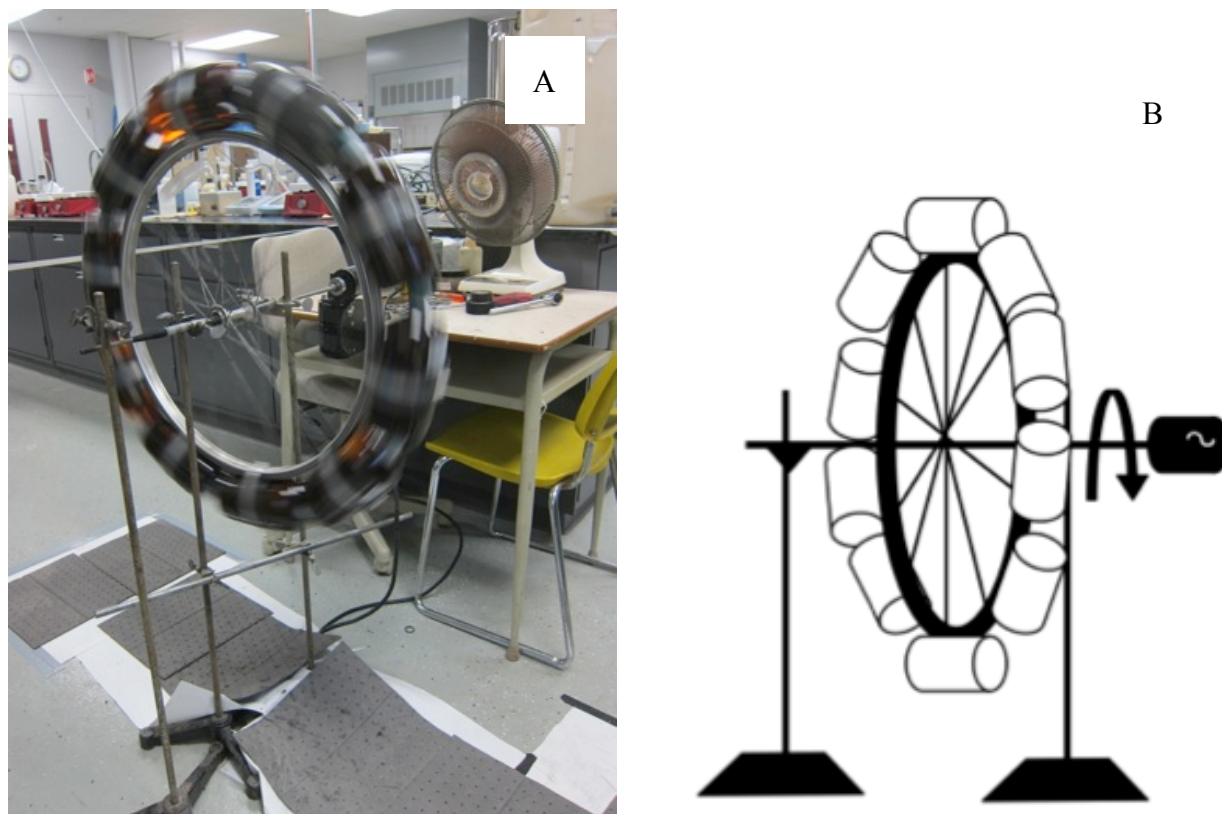


Figure 2–1: Photo (A) et schéma (B) du montage des essais au laboratoire (10 bouteilles de 1 litre, 20 tr/min, diamètre de 625 mm)

2.1.3 Plan expérimental

Un plan expérimental complet à trois variables (concentration en FZV, temps de rétention, solvant) et trois niveaux a été élaboré et compte 27 essais distincts. Un plan expérimental partiel de type Box-Behnken permet de réduire le nombre d'essais à 15 et assure la représentativité des trois variables. Le plan expérimental partiel de type Box-Behnken est présenté au Tableau 2.2. La codification des paramètres est présentée au Tableau 2.1.

Pour respecter le budget alloué pour les analyses, vu qu'une analyse en dioxines et furanes coûte près de 1000\$, seulement une partie du plan expérimental Box-Behnken a été effectuée pour la présente (Tableau 2.3). Les essais 11 à 13 sont tirés du plan expérimental présenté au Tableau 2.2

et les essais 16 et 17 ont été ajoutés en complément pour observer l'évolution des phénols chlorés dans le temps. Les essais «'» ont un pH initial de 10 ajusté avec de la chaux 1 M pour vérifier l'effet du pH initial élevé sur l'enlèvement des PCDD/F. Les essais 11 à 13 choisis visent à vérifier l'effet d'un milieu bi-solvant soulevé dans la littérature sur l'enlèvement des PCDD/F (Ascon-Cabrera & Lebeault, 1993; Zhang et al., 2007; Zhang et al., 2008). Si les résultats bi-solvant montrent une performance intéressante, une zone bi-solvant pourrait être ajoutée en amont ou en aval du filtre réactif. Un affluent bi-solvant serait difficilement applicable directement dans le filtre réactif au niveau de l'homogénéité de l'écoulement par exemple.

Tableau 2.1: Codification des paramètres testés

Code	[FZV] % m/v	Temps d	Solvant
-1	3	2,2	eau contaminée : éthanol (1:1)
0	9	4,4	eau contaminée
1	15	6,6	eau contaminée : Huile de silicone (1:1)

Tableau 2.2: Plan expérimental codé de type Box-Behnken

# d'essai	[FZV]	Temps	Solvant
1	-1	-1	0
2	-1	1	0
3	1	-1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	-1	0	1
7	1	0	-1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	-1	1
11	0	1	-1
12	0	1	1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

Tableau 2.3: Plan expérimental de la phase 1 des essais en cuvée au laboratoire

Plan expérimental				Nombre d'analyse				
# d'essai	[FZV]	Temps	Solvant	Chlorures	Phénols chlorés	PCDD/F	pH	Potentiel rédox
Effet du solvant et du pH initial								
11	0	1	-1	1	1	1	1	1
11'	0	1	-1	1	1	1	1	1
12*	0	1	1	2	2	2	2	2
16*	0	1	0	2	2	2	2	2
16'	0	1	0	1	1	1	1	1
Évolution des phénols chlorés								
17*	0	-1	0	2	2	0	2	2
13*	0	0	0	2	2	0	2	2
C ₀				2	2	2	2	2
TOTAL				13	13	9	13	13

*Un témoin (sans fer) a été effectué pour ces tests.

‘ Essais au pH initial modifié de 7,7 à 10.

2.1.4 Récupération de l'effluent et analyse

Les échantillons d'eau sont récupérés dans les contenants préparés par Maxxam. Le fer est retenu dans les bouteilles d'essai à l'aide d'un aimant. Le pH et le potentiel rédox sont mesurés au laboratoire par électrode. Le reste des échantillons sont envoyés chez Maxxam pour analyse. Les méthodes d'analyses utilisées par Maxxam sont présentées au Tableau 2.4. Les analyses des essais au laboratoire comme celles des campagnes d'échantillonnage des filtres réactifs pilotes ont été effectuées par Maxxam, laboratoire accrédité par le MDDEP, pour uniformiser les méthodes, les résultats et pour des raisons de sécurité quant à la manipulation d'échantillons concentrés en dioxines et furanes.

Tableau 2.4: Méthodes d'analyse

Paramètre	Méthode d'analyse	Référence
Chlorure	Méthode par chromatographie ionique. (MA. 300 – Ions 1.3)	(CEAEQ, 2011a)
Composés phénoliques	Dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse après dérivation avec l'anhydride acétique. (MA. 400 – Phé 1.0)	(CEAEQ, 2008)
PCDD/F	Dosage par chromatographie en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse. (MA. 400 – D.F. 1.1)	(CEAEQ, 2011b)

2.2 Filtres réactifs pilotes

Les essais au laboratoire sur l'effet du FZV ont permis de confirmer le potentiel de la poudre de FZV, résidu de chez Harsco, à déchlorer l'eau fortifiée en PCDD/F. La poudre de FZV est utilisée dans la première zone du filtre réactif pilote à l'essai pour le traitement d'un lixiviat contaminé aux produits de préservation du bois.

Le suivi des activités sur site a été documenté pour le filtre réactif Polytechnique et le filtre réactif de l'Institut de recherche en biologie végétale (IRBV) de l'automne 2011 au printemps 2013 et est présenté en Annexe A.

2.2.1 Caractérisation

Sur un site industriel, quatre filtres réactifs pilotes et un bassin planté de saule sont installés. Le filtre réactif Polytechnique qui fait l'objet de la présente étude y a été construit à l'automne 2011. Trois autres filtres réactifs pilotes y sont aussi à l'essai par deux firmes d'ingénieries et par l'IRBV. Un cinquième bassin planté de saules sert au polissage de tous les filtres réactifs avant le rejet dans l'environnement. Le bassin de saules est sous la responsabilité de l'IRBV. Enfin, l'IRBV et Polytechnique qui ont des compétences en phytotraitement et en matériaux réactifs, respectivement, travaillent en partenariat sur ce projet.

La contamination du lixiviat à traiter vient de poteaux traités entreposés à l'extérieur. Un bassin d'entreposage de poteaux (BEP) est placé directement sous l'aire d'entreposage des poteaux et récolte le lixiviat. Un puits de pompage, situé dans le cabanon 1 est alimenté de façon gravitaire par le BEP. L'eau est ensuite pompée du cabanon 1 au réservoir d'alimentation des filtres situé

dans le cabanon 2. L'eau est dosée à débit journalier constant vers les filtres réactifs à partir du réservoir d'alimentation du cabanon 2. Un plan du site précisant la localisation des filtres réactifs et des différents éléments est placé en Annexe B.

Les quatre filtres réactifs ont chacun été alimentés à $0,5 \text{ m}^3/\text{j}$ du 18 mai 2012 au 20 octobre 2012 d'eau provenant du réservoir d'alimentation situé dans le cabanon 2. Le 20 octobre, l'alimentation est passée à $1 \text{ m}^3/\text{j}$ afin d'écouler l'eau macérée avant la fermeture du système pour l'hiver. Au printemps, avant l'ouverture du système, il y a un risque de débordement du lixiviat dans le BEP dû à la fonte de la neige. Il serait préférable d'opérer les filtres réactifs à l'année pour éviter le risque de débordement au printemps. Si l'opération à l'année n'est pas possible, les rebords du BEP devraient être surélevés pour augmenter sa capacité.

La présente porte spécifiquement sur le filtre réactif Polytechnique qui comprend quatre zones. La première zone est un milieu anaérobie composé d'un substrat réducteur (sable, tourbe, 8% vol. FZV) et occupe environ 40% du volume du filtre réactif. Le FZV est en fait une poudre micrométrique ($d_{\text{moy}} = 25 \text{ }\mu\text{m}$) de scorie d'aciérie composée à 60% massique de fer. La caractérisation du FZV utilisée dans le milieu réducteur est présentée au Tableau 2.5. Les certificats d'analyse du FZV du laboratoire AGAT et de la granulométrie du laboratoire cm^2 sont placés en Annexe C.

La deuxième zone est un milieu aéré composé d'un substrat oxydant (sable, tourbe noire, argile calcinée) et occupe 30% du filtre réactif. La troisième zone, représentant 20% du filtre réactif, est composée essentiellement de scories d'aciérie qui ont comme rôle de capter le FZV potentiellement lessivé. Enfin, la quatrième zone, 10% du filtre réactif, est composée de tourbe blonde pour ajuster le pH à la baisse avant la sortie du filtre réactif. Les schémas en plan et coupe du filtre réactif pilote Polytechnique sont présentés Annexe D.

Du roseau commun eurasiens (*Phragmites australis australis*) a été planté par l'IRBV le 3 mai 2012 dans la zone aérée. La saison estivale a été particulièrement sèche. Les plantes ont donc été arrosées régulièrement. Aussi, la zone aérée a été désherbée en juillet pour favoriser la croissance des macrophytes plantés. Les plantes ont toutes survécu à l'été 2012 et semblent en bonne santé.

Un puits est placé au centre de chaque zone du filtre réactif Polytechnique comme illustré à la Figure 2-2. Aussi, un puits de soufflante dans la zone aérée permet l'entretien de celle-ci. Enfin, quatre autres puits sont installés dans la zone aérée. Au moment de la photo, le débit de la

soufflante était trop élevé et délogeait le bouchon d'un des puits de la zone aérée. Le débit de la soufflante a donc été réduit de 190 L/min à 100 L/min le 22 juin 2012. Aussi, des puits ont été ajoutés à la sortie des trois premières zones permettant d'échantillonner l'effluent de chaque zone. Les points d'échantillonnages existants et futurs du filtre réactif Polytechnique ont été identifiés (Figure 2–3). Les points d'échantillonnage futurs ont été pensés, mais afin de réduire les coûts, ils n'ont pas été aménagés pour l'instant.

Tableau 2.5: Caractérisation du FZV utilisé dans le milieu réducteur du filtre réactif Polytechnique

Paramètre	Concentration	Fraction massique
	mg/kg	%
Fer	600 000	60
Nickel	300 000	30
Cuivre	56 000	5,6
Molybdène	3 300	0,33
Manganèse	2 200	0,22
TOTAL	961 500	96,15

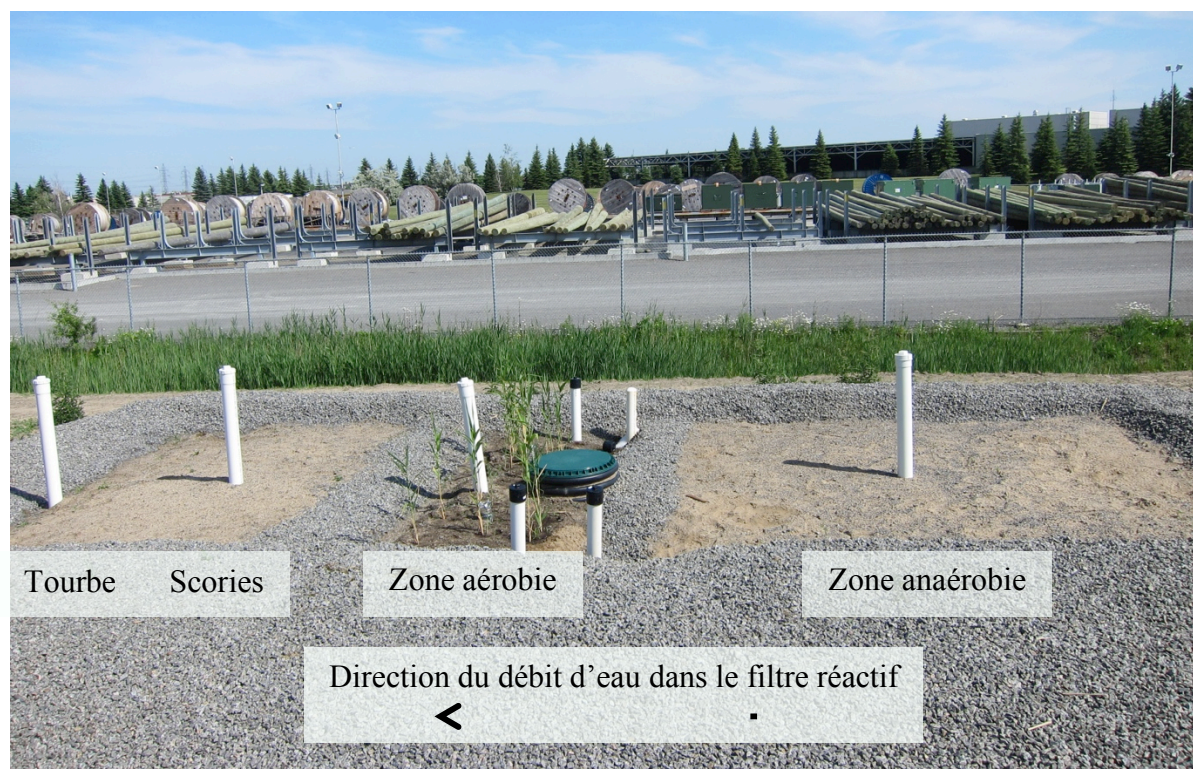


Figure 2–2 : Premier plan: Filtre réactif Polytechnique; Arrière-plan : Cour d’entreposage des poteaux (18 juin 2012)

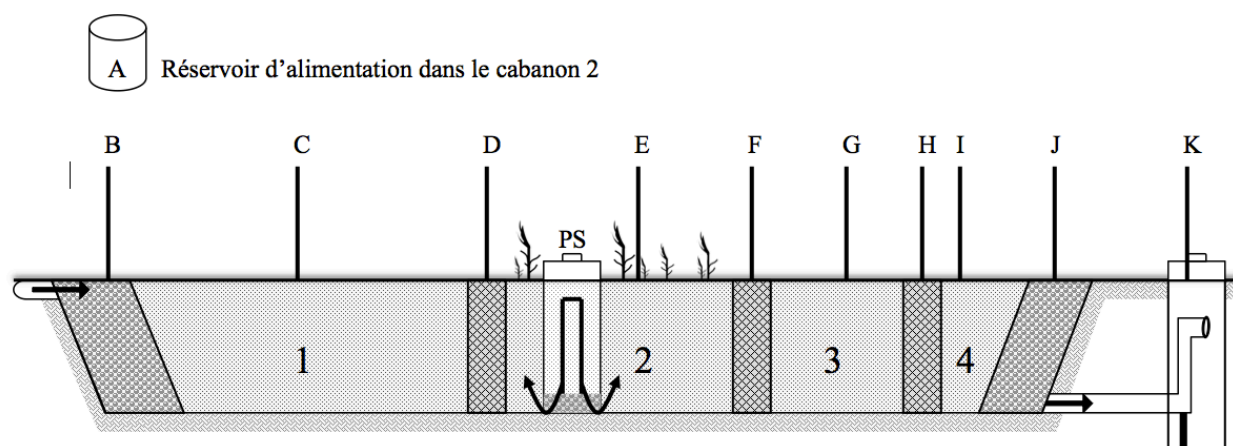


Figure 2–3: Schéma en coupe du filtre réactif; zone anaérobie (1), zone aérée (2) et puits de soufflante (PS), zone de scories d’aciérie (3) et zone de tourbe blonde (4). Position des points d’échantillonnage existants (A, C, D, E, F, G, H, I, K), futurs (B, J).

2.2.2 Affluent fortifié

Pour la présente étude, il était important de ne pas manquer de lixiviat et d'assurer une charge en contaminants alimentée aux filtres réactifs durant la saison d'opération. Une eau fortifiée a donc été préparée en trempant des copeaux de bois contaminés provenant de pieds de poteaux traités dans l'eau pendant environ un mois. Cette même eau fortifiée a été utilisée comme source de contaminants pour les essais au laboratoire sur l'effet du FZV (section 2.1). Les lots d'eau fortifiée sont préparés dans six bassins d'un mètre cube (Figure 2–4). Au terme de la macération, l'eau fortifiée est transvidée dans un réservoir d'appoint de 6 m³. Les copeaux de bois demeurent dans les bassins de macération le temps d'au moins deux macérations. Du réservoir d'appoint, l'eau fortifiée est dosée à débit journalier constant dans le réservoir d'alimentation du cabanon 2, mélangé au lixiviat provenant de BEP pour ensuite alimenter les filtres réactifs. Les réservoirs de macération et d'appoint sont représentés sur le plan du site placé en Annexe B.

La caractérisation des deux lots 2012 d'eau fortifiée est présentée au Tableau 2.6. Le critère de rejet en PCDD/F étant de 0,005 pg/L (Gouvernement du Québec, 2002a), l'eau fortifiée est très contaminée en PCDD/F. Les concentrations en PCDD/F du lixiviat provenant du BEP et de l'eau fortifiée ont permis de calculer le dosage à appliquer pour préparer l'affluent des filtres réactifs. La température de l'eau fortifiée a été mesurée durant l'été et l'automne 2012 et les données sont présentées à la Figure 2–5.

Tableau 2.6: Résultats d'analyses de l'eau fortifiée

Paramètre	Unité	Lot #1 (12-07-27)	Lot #2 (12-12-03)
DCO	mg/L	890	-
Chlorures (Cl⁻)	mg/L	27	38
Matières en suspension (MES)	mg/L	10	-
Hydrocarbures pétroliers (C₁₀-C₅₀)	ug/L	1200	-
2,3,7,8-Tétra CDD	pg/L	N.D	0,81
1,2,3,7,8-Penta CDD	pg/L	55	14
1,2,3,4,7,8-Hexa CDD	pg/L	110	29
1,2,3,6,7,8-Hexa CDD	pg/L	340	100
1,2,3,7,8,9-Hexa CDD	pg/L	300	73
1,2,3,4,6,7,8-Hepta CDD	pg/L	9700	2800
Octa CDD	pg/L	69000	16000
2,3,7,8-Tétra CDF	pg/L	ND	0,92
1,2,3,7,8-Penta CDF	pg/L	9,8	2,6
2,3,4,7,8-Penta CDF	pg/L	13	2,2
1,2,3,4,7,8-Hexa CDF	pg/L	110	30
1,2,3,6,7,8-Hexa CDF	pg/L	55	17
2,3,4,6,7,8-Hexa CDF	pg/L	64	14
1,2,3,7,8,9-Hexa CDF	pg/L	N.D	1,2
1,2,3,4,6,7,8-Hepta CDF	pg/L	2200	790
1,2,3,4,7,8,9-Hepta CDF	pg/L	220	51
Octa CDF	pg/L	6500	3200



Figure 2-4 : Réservoir de macération pour fortification de l'affluent

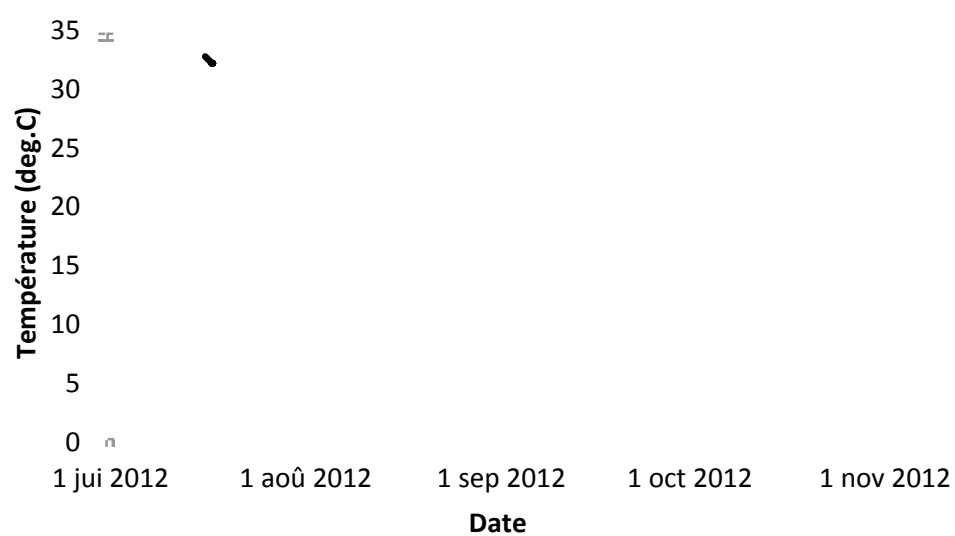


Figure 2-5: Température de l'eau fortifiée

2.2.3 Étude hydraulique

Un essai de traçage a été effectué sur deux filtres réactifs simultanément, le filtre réactif de Polytechnique et le filtre d'une des firmes d'ingénieries. Le nombre d'essais de traçage effectués fut limité par le nombre d'autoéchantillonneurs disponibles, soit deux. Il est prévu qu'une étude hydraulique soit effectuée sur les quatre filtres réactifs pilotes à l'été 2013. Les essais ont démarré le 18 juin 2012 avec l'injection pulsée de 26 g de bromure, l'élément traceur, dans 8 litres d'eau (3,25 g/L) dans chaque filtre réactif tracé (Figure 2–6). Un autoéchantillonneur ISCO 6712 installé à l'effluent de chaque filtre réactif a été programmé pour prélever 1 L/6 h d'effluent pendant 67 jours (Figure 2–7). Selon la conception et l'opération des filtres réactifs à 0,5 m³/j, le temps de rétention hydraulique en tenant compte du volume des vides (TRH_v) est de 14 jours pour le filtre réactif Polytechnique et de 28 jours pour le filtre de la firme d'ingénierie. Le protocole pour l'essai de traçage se trouve en Annexe E.

Les échantillons ont été analysés en bromure par électrode spécifique au Laboratoire du génie de l'environnement de Polytechnique Montréal (Cole-Parmer, 2012). Le pH des échantillons a aussi été mesuré par électrode au Laboratoire de génie de l'environnement de Polytechnique Montréal.



Figure 2–6: Réservoir temporaire d'injection (gauche) et réservoir d'alimentation du cabanon 2 (droite)

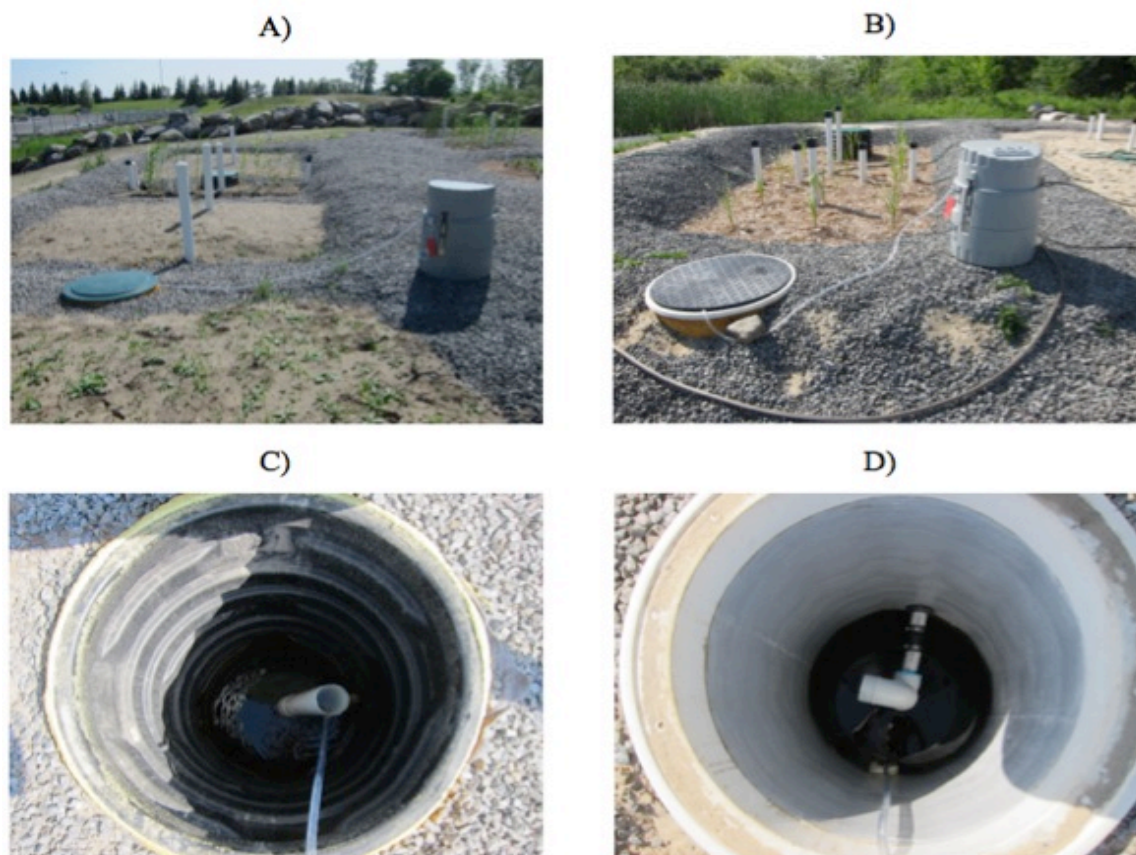


Figure 2-7 : Échantillonneur du filtre réactif Polytechnique (A), autre filtre réactif (B); puits d'effluent avec crépine d'échantillonnage en place, Polytechnique (C), firme d'ingénierie (D).

2.2.4 Campagnes de suivi

Une série de 3 campagnes d'échantillonnage a été effectuée à l'automne 2012. Tous les filtres réactifs ont été échantillonnés afin de comparer leur efficacité à décontaminer l'affluent contaminé en produits de préservation du bois, soit un mélange du lixiviat provenant du BEP et de l'affluent fortifié. À la première campagne d'échantillonnage, un problème a été identifié avec un filtre réactif et celui-ci a dû être reconstruit. Ce filtre a donc seulement été échantillonné lors de la dernière campagne, une fois reconstruit. La nomenclature des points d'échantillonnage est présentée à la Figure 2-8. Le programme d'échantillonnage de chaque campagne est présenté au Tableau 2.7.

La firme LVM a effectué les campagnes d'échantillonnage et a ensuite envoyé les échantillons chez Maxxam pour analyse.

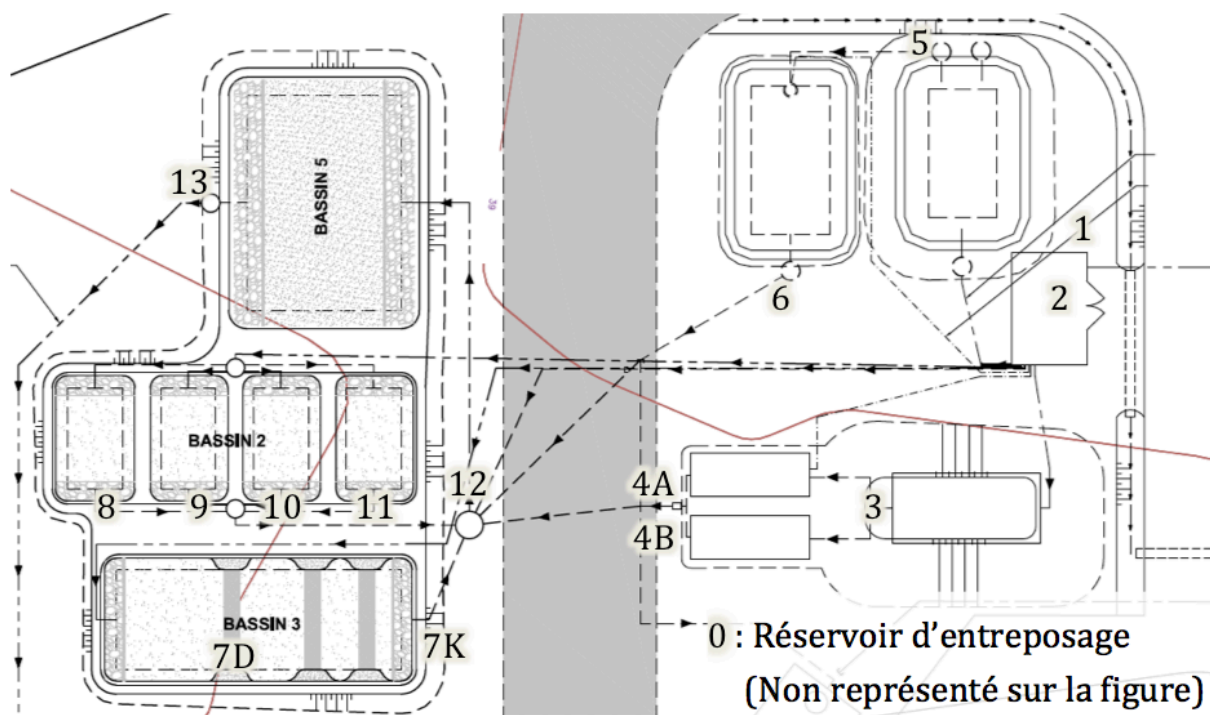
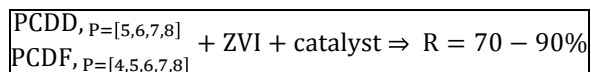


Figure 2–8: Points d'échantillonnage de la série de campagnes d'échantillonnage sur site

CHAPITRE 3 ARTICLE 1 - ZVI IN REACTIVE FILTERS FOR WOOD PRESERVATIVE LEACHATE REMEDIATION

Sarah Sanche¹, Daniel Boudreau¹, Yves Comeau¹

¹Polytechnique Montréal, P.O. box 6079, station Centre-Ville, Montreal (QC) Canada H3C 3A7 (sarah.sanche@polymtl.ca)



Abstract

Zerovalent iron (ZVI) was used at ambient conditions to remove highly chlorinated polychlorinated dibenzo-p-dioxins and furans (PCDD/Fs) from a wood pole storage yard leachate. The micro-scale ZVI powder used was bimetallic and contained 60% iron and 30% nickel by weight. It is a residual product from a mineral industry and is economical to purchase. Batch tests were conducted with three types of solvent: water, water:ethanol (1:1, v/v) and water:silicone oil (1:1, v/v). The initial pH of 7.7 was raised to 10 for a water and a water:ethanol test. ZVI with water at a neutral pH was the most efficient treatment resulting in more than 70% removal of TCDF, PeCDD/F, HxCDD/F, HpCDD/F, and OCDD/F in 6.6 days. Some ZVI was added to the anaerobic zone of a saturated reactive filter to treat leachate from a wood pole storage yard. The anaerobic zone (void hydraulic retention time of 5.6 d) was efficient in removing chlorinated phenols at 99.8% for pentachlorophenol, 92% for tetrachlorophenol, 56% for trichlorophenol, 12% for dichlorophenol, and 32% for chlorophenol over an initial period of 4 months. All highly chlorinated (more than 3 chlorine atoms) PCDD/Fs congeners were removed by more than 99.7% by the anaerobic zone of the reactive filter except for TCDD (98.9%). The efficiency of the anaerobic zone on arsenic, chromium, and copper removal was over 90%. Mixed contamination of leachate by chromated copper arsenate (CCA) and PCP was efficiently remediated by reactive filter containing ZVI.

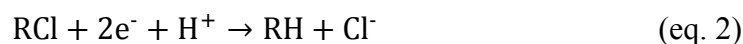
Introduction

PCDD/Fs are among the most toxic and persistent organic pollutants (POP). 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD), the most toxic molecule known, has a toxic equivalent factor (TEF) rated at 1.0 and other PCDD/Fs congeners are rated as a fraction of its value.

PCDD/Fs are chlorinated aromatics unintentionally produced mainly during combustion and thermal processes. Chlorinated phenols like the wood preservative pentachlorophenol (PCP) are direct precursors of PCDD/Fs (Altarawneh et al., 2009). The 210 PCDD/Fs congeners have similar properties with very low water solubility (S_w) and high octanol-water partition coefficients (K_{ow}). In the environment, they are found sorbed to organic matter and thereby not mobile nor available for biodegradation (Katayama et al., 2010).

Various remediation techniques for PCDD/Fs soil contamination have been proposed like radiolytic degradation (Choi et al., 2004), base-catalyzed dechlorination (Harjanto et al., 2000), subcritical water treatment (Harjanto et al., 2000), thermal desorption, in-situ photolysis, solvent and liquefied gas extraction, steam distillation, and mechanochemical treatment but they all require either intense conditions or the use of solvents (Kulkarni et al., 2008). Bioremediation processes using white rot fungi or anaerobic bacteria were tested at laboratory scale but reaction rates are very low and the process requires tight control (Bunge & Lechner, 2009; Kulkarni et al., 2008).

Zeravalent metals (ZVMs) were shown to be efficient to remediate many chlorinated aliphatic compounds like carbon tetrachloride, chlorinated ethylene and chlorinated acetylene under mild conditions (Arnold & Roberts, 1998; Hara et al., 2005; Meng et al., 2006). Recently, PCDD/Fs dechlorination by ZVMs was demonstrated with Fe (Chang, 2009; Kim, Tratnyek, et al., 2008), Zn (Wang et al., 2008), Pd/C (Zhang et al., 2007; Zhang et al., 2008), and Ca (Mitoma et al., 2004). Nano-scale metal or bimetallic combination with palladium, nickel, or copper can enhance dechlorination by ZVMs (Cheng & Wu, 2000; Geiger et al., 2009; Kim, Tratnyek, et al., 2008). Zinc and iron are the most popular candidates for zerovalent metal treatment. Zinc shows a more favourable redox potential ($E^\circ = -0.76$ V) than iron ($E^\circ = -0.44$ V) but zinc oxide, unlike iron oxide, is toxic and makes zinc impractical for full scale applications (Ma & Wu, 2008). Dechlorination of PCDD/Fs by ZVI is a pseudo-first order surface controlled reaction (eqs.1 and 2) (Wang et al., 2008).



Most research on dechlorination by ZVMs use pure reactants and report only one or a few congeners at laboratory scale (Arnold & Roberts, 1998; Kim, Tratnyek, et al., 2008; Kim et al., 2010; Wang et al., 2008).

The objective of this work was to develop an extensive technology (low in cost and maintenance) to treat a mixed contamination in a leachate from a wood pole storage yard using chromated copper arsenate (CCA) and pentachlorophenol (PCP) as wood preservatives. The presence of PCDD/Fs impurities associated to PCP increases greatly the toxicity of the leachate and their removal is challenging. A micro-scale powder of zerovalent iron (ZVI) is a bimetallic mixture containing 60% iron and 30% nickel by weight which is applicable for a wide range of remediation technology including reactive barriers (Geiger et al., 2009). It is a residual product of the mineral industry and is economical to obtain.

Batch tests were first conducted to explore the potential of ZVI to remove highly chlorinated PCDD/Fs from leachate. Then a field scale subsurface flow reactive filter divided into four zones was tested to remediate the leachate from a wood pole storage yard. The first zone, an anaerobic reductive media (sand/peat/ZVI), was tested to dechlorinate PCP and highly chlorinated PCDD/Fs.

Materials and Methods

Batch experiments. A reconstituted leachate was produced by maceration of PCP treated wood chips in water for 2 months. Six batches of 1 m³ were produced simultaneously. Total PCDD/Fs concentrations obtained from maceration were 21 000/8 000 pg/L with mainly OCDD/F (16 000/3200 pg/L) and HpCDD/Fs (4900/3600 pg/L). 28 litres of macerated water was sampled in 4 liter amber glass Teflon-lined capped bottles for batch experiments. The rest of the reconstituted leachate was used to feed the field test filters to supplement, as needed, the leachate from the wood pole storage yard.

Three types of solvents were tested: water, water:ethanol (1:1, v/v) and water:silicone oil (1:1 v/v), and two initial pH: unmodified (pH₀ = 7.7) and modified (pH₀ = 10). 7 different tests were conducted in batch experiments: water (control), water+ZVI, water+ZVI (pH₀=10), water:ethanol+ZVI, water:ethanol+ZVI (pH₀=10), water:oil (control), and water:oil+ZVI. Reconstituted aqueous leachate (source of PCDD/Fs), denaturated ethanol (ethanol/methanol,

Anachemia) and silicone oil (dimethyl-polysiloxane, Sigma) were used as solvents. Amber glass Teflon-lined capped bottles of 1 L were filled with 950 mL of the desired solvent. Initial pH of some tests was increased to pH 10 with 2 mL of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1 M. Nitrogen gas was bubbled in the bottles for 15 minutes to remove air and provide anaerobic conditions. 85.5 g of ZVI powder (Harsco Minerals, 60 mass%, 550 mesh), was rapidly added to the bottles before they were capped and installed on a rotational mixer (20 rpm, 625 mm diameter) for 6.6 days at ambient temperature. This rotational mixer was chosen because an orbital shaker was shown not to be able to properly mix the ZVI powder. Rotational mixer was constructed from a bicycle wheel and a rotational motor and bottles were attached on the outside of the wheel with metal collars (Figure 3–1).

After 6.6 days, the content of the bottles was decanted using a magnet to retain the iron powder in the bottle and duplicate samples from the liquid supernatant was sent to accredited laboratory (Maxxam) for analysis. The analytical method used for 4 to 8 chlorine PCDD/Fs determination was a gas chromatography coupled to a mass spectrometer (GC/MS) (CEAEQ, 2011b).

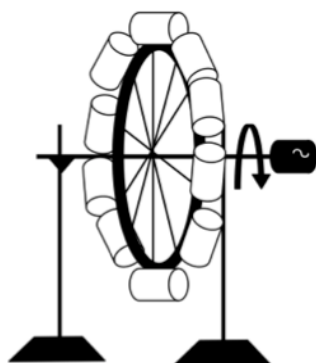


Figure 3–1 : Rotational mixer assembly for 10 one-liter bottles.

Tracer test. The tracer test consisted in a pulsed injection of 4 liters of a 6.5 g Br/L of KBr in a solution of Milli-Q water. Sampling of the reactive filter effluent started as soon as the tracer was injected. An ISCO 6712 autosampler (capacity of 24 bottles of 1 L) was programmed to sample one liter of reactive filter effluent every 6 hours. Samples were collected regularly over 67 days. Bromide concentration was analysed using a specific electrode (Cole-Parmer, 2012). Acidifying with HNO_3 1 M to pH 4 prevented samples from hydroxide interferences.

Pilot reactive filter. The reactive filter was composed of 4 consecutive zones as shown on Figure 3–2. The leachate was fed at top of the first zone and exited about 100 mm under the filter media

level at the end of the fourth zone. The first zone occupied 40% of the filter total volume of 7 m³ and was a reductive media containing sand, peat and 8 vol% of ZVI. The second zone (30 vol%) was an oxidative media aerated by a blower at 100 L/min. The aerated zone was planted with eurasian phragmites (*Phragmites australis*). The third zone (20 vol%) was composed of steel slag and the fourth zone (10 vol%) of blond peat. The feed was sequentially pumped at a rate of 2 L/min for 10.5 min. per hour for a total of 500 L/d. Sampling wells were located in the center and between each zone and at the outlet of the reactive filter.

The 550-mesh iron powder (25 µm) used in the reactive filter was obtained from Harsco Minerals as a residual material from the metallurgic industry. The ZVI powder used was composed of 60 mass% iron, 30 mass% nickel, 5.6 mass% copper, and 4.4 mass% other metals as molybdenum, manganese, calcium, and cobalt.

The leachate feed to the filter was collected from an open wood pole storage yard. The stored treated wood was a mix of new and old wood treated with chromated copper arsenate (CCA) or pentachlorophenol (PCP). PCDD/Fs are trace contaminants of PCP. The storage area was lined with a membrane and equipped with drains to collect the leachate. Rainwater and snowmelt were collected, stored in an underground tank and pumped intermittently to the reactive filter. The filter is designed to operate during three seasons per year. In late fall, the reactive filter was drained, the system winterized, and leachate from snowmelt was stocked until reactive filter was fed again in spring.

The filter was put in operation on May 18th 2012. Three sampling campaigns were conducted during the fall of 2012.

Chlorinated phenols were analyzed by GC/MS after derivatization with acetic anhydride (CEAEQ, 2008). Metals were analysed by mass spectrometry with argon plasma ionizing source (CEAEQ, 2012). Chloride was analysed by ion chromatography with a conductometric detector (CEAEQ, 2011a). 4 to 8 chlorine PCDD/Fs were analyzed by gas chromatography coupled to a mass spectrometer (CEAEQ, 2011b).

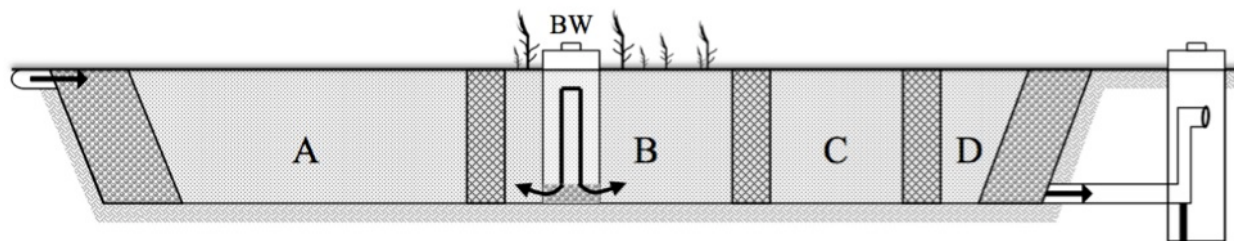


Figure 3–2: Cross section of reactive filter comprised of 4 consecutive zones: A: reductive anaerobic zone, B: aerated planted zone and blower well (BW), C: steel slag zone and D: peat zone.

Results and Discussion

PCDD/Fs reductive dechlorination by ZVI. HxCDD (91%), PeCDD (90%), HpCDD (89%), and HxCDF (89%) were the congeners most easily reduced by ZVI in the batch tests (Table 3.1). ZVI had the most effect on the Hx- congener for both dioxin and furan. The dioxins and furans responded differently to the treatment as TCDF was efficiently removed unlike TCDD and PeCDF removal was the least effective of furans. The treatment showed the potential of ZVI to dechlorinate all highly chlorinated PCDD/Fs congeners tested except for TCDD.

TCDD was not clearly affected by ZVI, as its final concentrations for the control test and the experiment with ZVI were both lower than the analytical detection limit (ADL). TCDD is either simultaneously removed and released as by-product of dechlorination for a zero balance or unresponsive to treatment. The effect of ZVI on TCDD confirms the results of Kim (2008) in which ZVI resulted in a removal of 2% of TCDD in 50 days. The risk of increasing the toxicity of the water by releasing lower chlorinated congener as 2,3,7,8-TCDD was denied in these experimental conditions by the steady concentration of TCDD and lower final TEQ (Table 3.1). Future experiments could analyse congeners of all less chlorinated PCDD/Fs to check if lower chlorinated congeners are produced by partial dechlorination.

No chloride release could be detected during the batch experiments (results not presented). A release of chloride from PCDD/F dechlorination would be difficult to detect considering the 9 orders of magnitude difference between initial chlorine concentration in mg/L and PCDD/Fs concentration in pg/L.

The observed reaction rate (k_{obs}) of PCDD/Fs ranging $[-0.6, 0.4] \text{ d}^{-1}$ for the batch tests and $[0.8, 1.3] \text{ d}^{-1}$ for the reactive filter are shown at Figure 3–3. The kinetics of dechlorination was considered a pseudo-first order reaction (eq. 3) in accordance with model proposed in the literature (Gillham & O'Hannesin, 1994; Ma & Wu, 2008; Wang et al., 2008). The k_{obs} gap between the reactive filter and the batch tests is possibly due to the organic media of the reactive filter absent in the batch tests on which PCDD/Fs are easily adsorbed.

$$C/C_0 = e^{-k_{\text{obs}}t} \quad (\text{eq. 3})$$

The k_{obs} increased from TCDD/F to HxCDD/F and declined at HpCDD/F and OCDD/F according to Figure 3–3. The k_{obs} profile for highly chlorinated congeners was different from the tendency of increasing k_{obs} with chlorination degree for weakly chlorinated PCDDs (D-, Tr-, and TCDD) proposed in literature (Kim, Tratnyek, et al., 2008; Wang et al., 2008). Zerovalent zinc used for reductive dechlorination and low chlorination degree of congener tested may explain the higher k_{obs} results of Wang and al. (2008) between $[0.1, 30] \text{ d}^{-1}$ compared with zerovalent iron and nickel used in the present to dechlorinate highly chlorinated congeners.

PCDD/Fs are trace compounds that occur at low concentrations in the environment but their toxicity is such that their presence is problematic even at very low concentrations. Applicability of remediation technology relies on the effectiveness to remediate low concentrations of PCDD/Fs. Recent researches spike vials with $\mu\text{g-PCDD/Fs/L}$ to show effectiveness of zerovalent metals (Kim, Tratnyek, et al., 2008; Mitoma et al., 2004; Wang et al., 2008). This study confirmed the promising potential of ZVI with nickel to dechlorinate a reconstituted leachate in the ng-PCDD/Fs/L concentration range.

Table 3.1 : Initial and final concentrations and PCDD/Fs removal efficiency in water solvent

	Unit	Compounds										Total TEQ
		TCDD	PeCDD	HxCDD	HpCDD	OCDD	TCDF	PeCDF	HxCDF	HpCDF	OCDF	
ADL	pg/L	1.8	4.2	1.3	15	7.1	2.4	1.2	1.7	2.9	2.1	
Initial	pg/L	2	40	510	4900	16000	14	78	1100	3600	3200	
	pg TEQ/L	1.8	7	20	28	16	0.092	1.2	6.2	8.4	3.2	91
Water (Control)	pg/L	1.8	25	510	4700	21000	15	84	1100	3800	3400	
	%	10	38	0	4	-31	-7	-8	0	-6	-6	
	pg TEQ/L	1.8	6	20	30	21	0.1	1.2	6.2	9.6	3.4	98
Water + ZVI	pg/L	1.8	4.2	47	530	4500	2.4	24	120	440	700	
	%	10	90	91	89	72	83	69	89	88	78	
	pg TEQ/L	1.8	2.1	1.6	2.9	4.5	0.24	0.67	0.89	1	0.7	16

Note: ADL: Analytical Detection Limit.

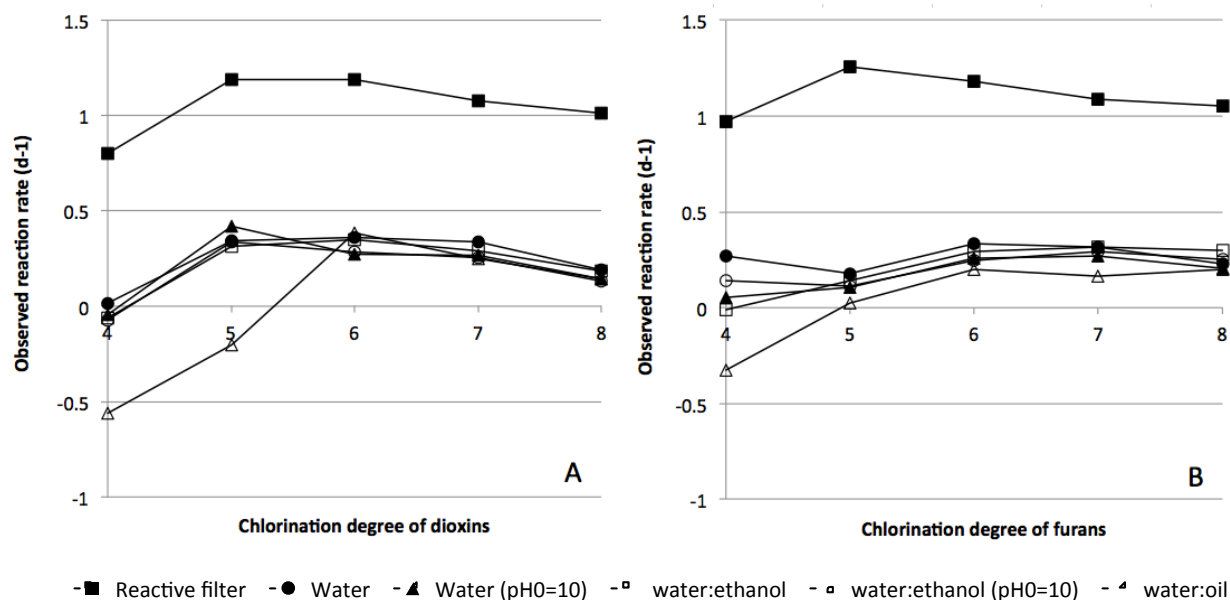


Figure 3-3 : PCDDs (A) and PCDFs (B) k_{obs} calculated for reactive filter and batch experiments

Influence of solvent and initial pH on dechlorination by ZVI. The water only solvent experiment showed the highest PCDD/Fs removal (Figure 3-4). The addition of ethanol or silicone oil to the contaminated water decreased the removal of PCDDs and led to the release of TCDD and PeCDD. Release of lower chlorinated congeners is a sign of reductive dechlorination. The removal profile of water:ethanol and water:silicone oil experiments showed partial dechlorination of higher chlorinated congeners to lower chlorinated congeners. PCDD/Fs are more soluble in oil and ethanol than in water and it is possible that ZVI has an effect only on dissolved PCDD/Fs (Geiger et al., 2009). The removal efficiency of the water solvent experiments could mostly be due to sorption on the ZVI's surface (not analysed). A high rate of adsorption would explain the higher removal and the release of lower chlorinated congeners as TCDD and PeCDD.

Raising the initial pH to 10 resulted in lower removal efficiency for both water and water:ethanol experiments compared to the unchanged initial pH of 7.7. Proposed mechanisms of reductive dechlorination of PCDD/Fs by zerovalent metals indicate the use of hydrogen and a release of chloride which contribute to increasing pH (Wang et al., 2008). It was also shown that lower pH helps ZVI dechlorination (Hou et al., 2009).

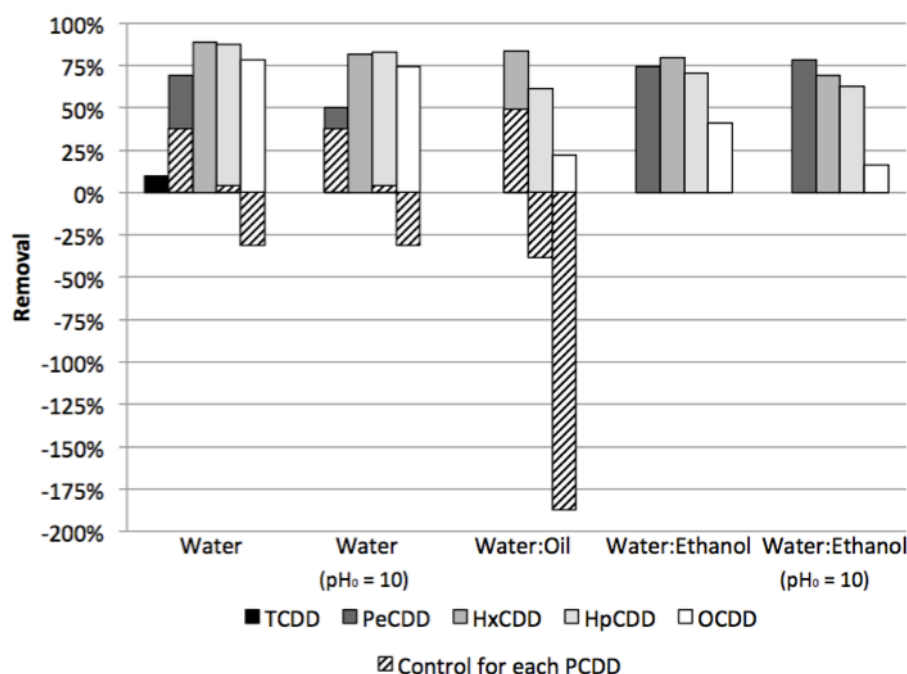


Figure 3–4: PCDDs removal based on different solvents and initial pH (no control test conducted for water:ethanol and water:ethanol (pH₀ = 10) tests)

Hydrodynamic of reactive filter. The reactive filter was designed as an ideal reactor with a void hydraulic retention time (HRT_V) of 14 days when fed at 0.5 m³/d. For the tracer test, over 87 mass% of bromide (tracer) recovery was obtained. The major peak of tracer outlet was centered with the normalized HRT_V of 14 days as shown on Figure 3–5. These results indicated that there were essentially no shortcuts nor dead zones in the reactive filter and the narrow peak of tracer's outlet concentration indicated a plug flow reactor (PFR) behaviour.

The HRT_V of each zone was estimated with respect to the proportion of volume occupied by the zone. The anaerobic zone occupies 40% of the reactive filter and so its HRT_V was estimated to 5.6 days. The aerobic zone occupied 30% of the volume, the slag zone 20% and the peat zone 10%. The total HRT_V for the three zones was 8.4 days.

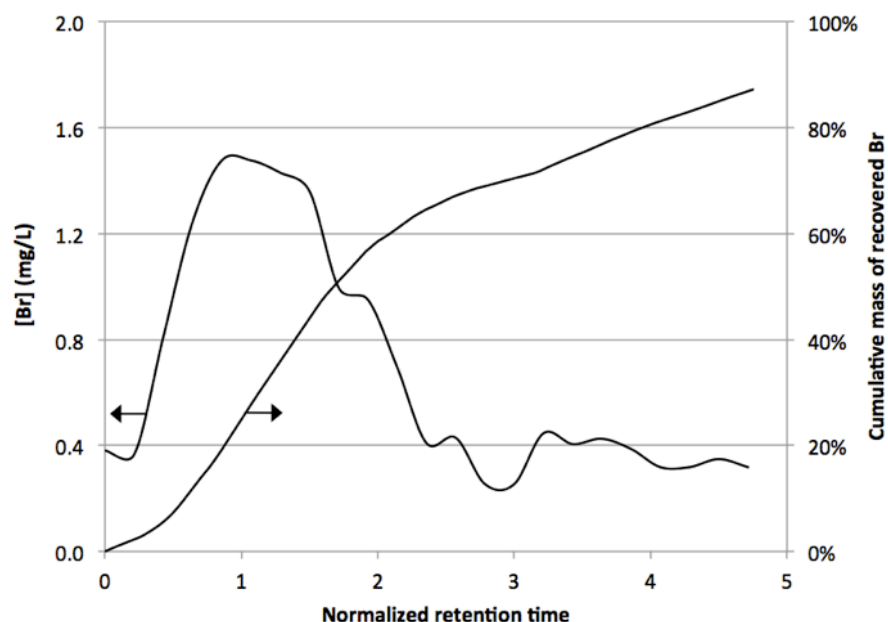


Figure 3–5 : Normalized void hydraulic retention time of reactive filter ($HRT_V = 14$ days) and cumulative % mass of recovered tracer (Br)

Overall efficiency of reactive filter. The reactive filter feed loading is expected to vary over time as leachates from different wood types and age (newly treated wood and end of life wood) are produced. The results of Figure 3–6 represent the mean of three fall season samplings. In spring, water from snowmelt could favour more wood particles to leach and the summer heat would cause some evaporation, which would tend to concentrate the leachate. The target discharge of 60 $\mu\text{g/L}$ for chlorophenols seems to be easily reached (Figure 3–6) but this performance may change under higher feed loading.

Chlorophenols removal efficiency by the reductive anaerobic zone was 99.8% (PCP), 92% (tetrachlorophenol), 56% (trichlorophenol), 12% (dichlorophenol), and 32% (chlorophenol). The dechlorination efficiency increased with the chlorination degree of the contaminant which is in accordance with the removal profile of chlorophenols found in literature (Gillham & O'Hannesin, 1994). PCP concentration in the feed was the highest of chlorophenols and the only one exceeding the target discharge. The effects of physical and chemical mechanisms are more likely to prevail over the biological input since the sampling took place during reactive filter's first year of operation.

Di-, tri-, tetra- and penta-chlorophenols gained an extra 0-4% of removal in the zones downstream of the anaerobic zone. The removal efficiency of chlorophenol reached 47% at the reactive filter effluent and some phenol was released, suggesting a complete dechlorination of some congeners.

Arsenic, chromium, and copper are expected in the leachate from wood treated with ACC. Iron and nickel were also monitored since they were added to the reactive filter media at a 550 mesh size ($d_{\text{moy}} = 25 \mu\text{m}$). The efficiency of the anaerobic zone on arsenic, chromium, and copper removal was over 90%. The concentration of iron in the feed was the highest of all metals analysed at 2.3 mg/L. Iron was not removed significantly nor released by the anaerobic zone. Results showed no contamination by the zerovalent iron contained in the anaerobic zone of the downstream reactive filter zones. Plants of the aerobic zone and lifespan of the filter may be affected by the high loading of iron due to metal accumulation (Marchand, Mench, Jacob & Otte, 2010). All metals met the 1 mg/L target discharge at the reactive filter effluent.

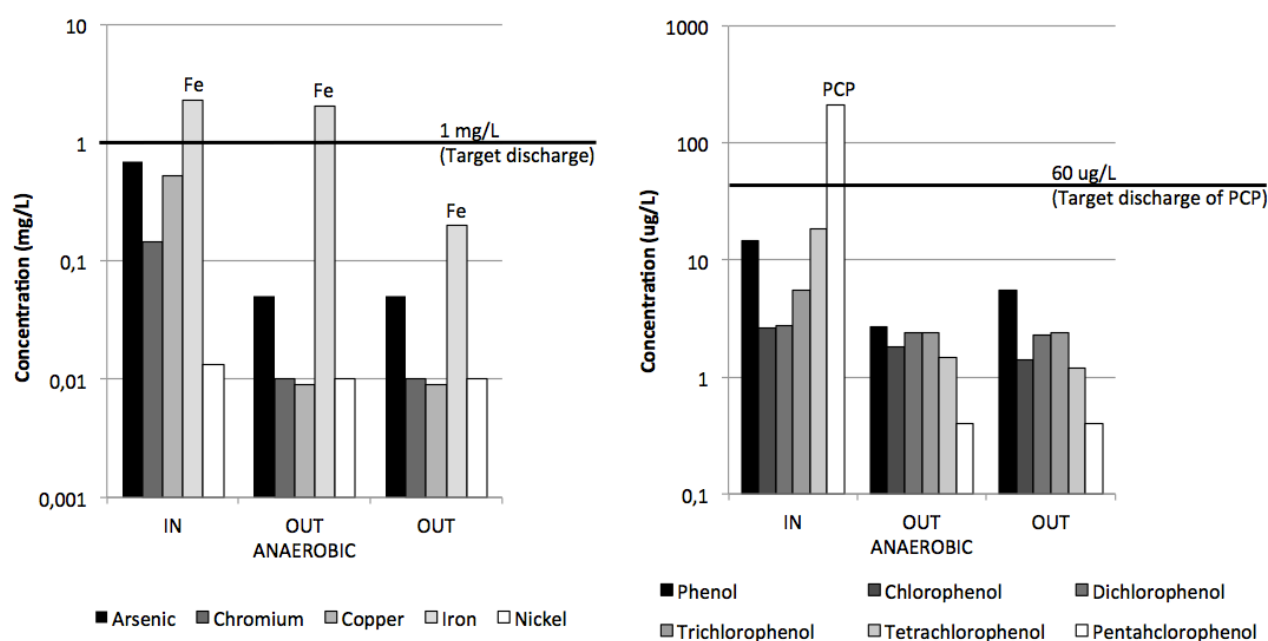


Figure 3-6: Concentration of chlorophenols and metals in influent, effluent of anaerobic zone and final effluent of reactive filter

PCDD/Fs removal by reactive filter. All highly chlorinated PCDD/Fs congeners were removed in the anaerobic zone ($\text{HRT}_V = 5.6 \text{ d}$) by more than 99.7% except for TCDD (98.9%). The removal of the highly chlorinated congeners in the anaerobic zone was important considering that

aerobic bacteria of the downstream zone of the reactive media are not expected to be able to degrade them (Bunge & Lechner, 2009). The combination of the aerated, slag, and peat zones ($HRT_V = 8.4$ d) of the wetland lowered concentrations of PeCDD/F, HxCDD/F, HpCDD/F, and OCDF under the detection limit (Figure 3–7). The target discharge for PCDD/Fs (0.005 pg/L) was possibly reached for all congeners except OCDD but the detection limit was too high, between 0.4-0.8 pg/L, to ensure it. More extensive sampling campaign and precise analysis should be done to ensure the conformity of the discharge target. The 1 L sample for PCDD/Fs can be increase to 100 L to lower detection limit.

A combination of physical and chemical mechanisms is probably responsible of PCDD/Fs removal in the anaerobic zone. The chloride concentration increased by 136% in the effluent of the anaerobic zone, confirming that some dechlorination took place. The chloride concentration increased by another 4% in the downstream zones of the reactive filter. Over time, adsorption of PCDD/Fs is expected to saturate the media, which should eventually be excavated and replaced.

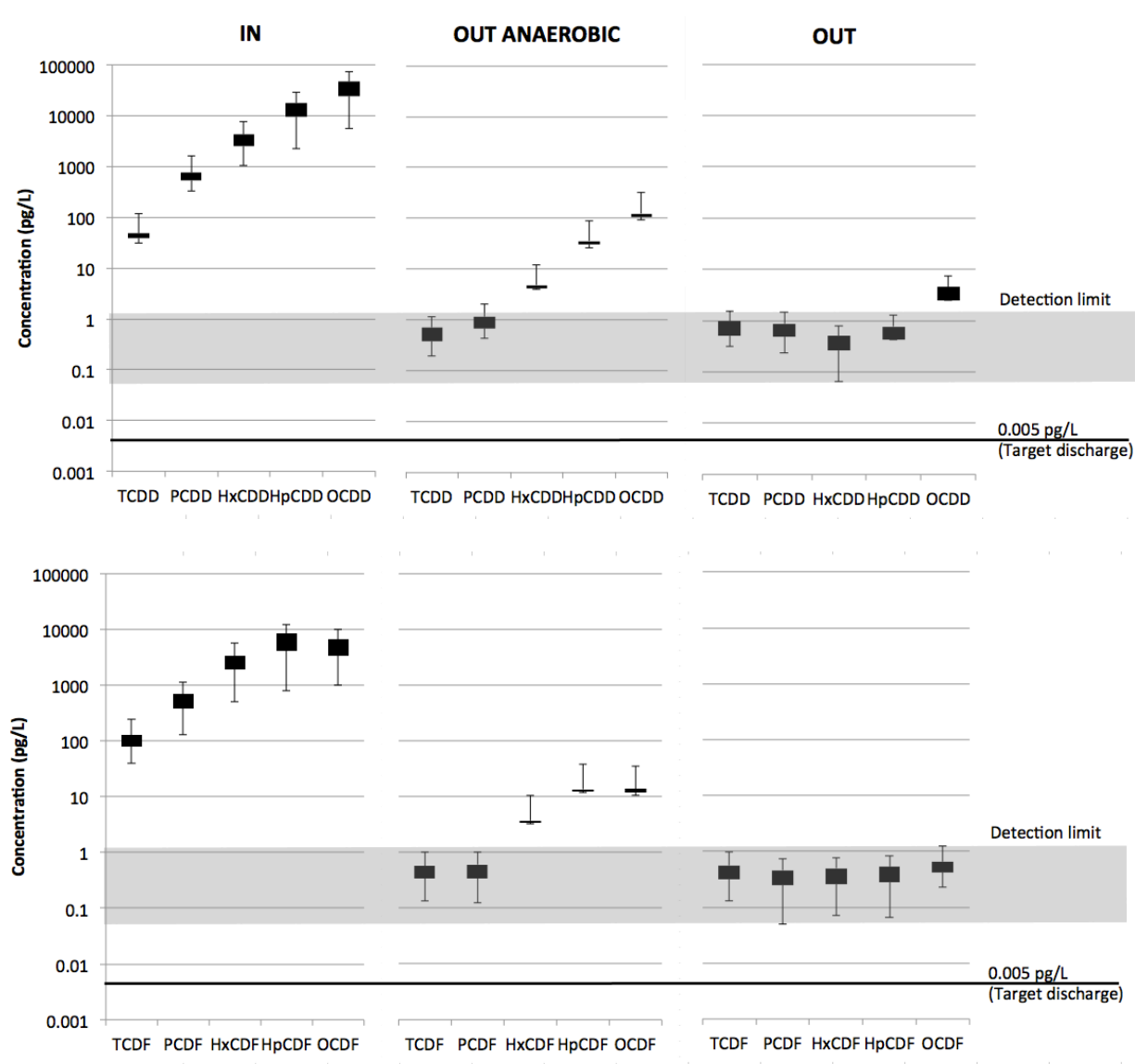


Figure 3–7: PCDD/Fs removal by the reactive filter (Thick detection limit line due to variation in detection limit from one congener to another)

This study demonstrates the potential of microscale ZVI to remove aqueous highly chlorinated PCDD/Fs under mild conditions and anaerobic zone of a reactive filter containing ZVI to remediate CCA, PCP and PCDD/Fs. The findings lead to an extensive technology to remediate wood preservative leachates. Implication of biodegradation for PCP and PCDD/Fs removal and metal uptake by plants should be assessed by additional data. Efficiency of reactive filter should be observed over time to verify life span. Analytical detection limit of PCDD/Fs should be lowered to verify the reach of target discharge.

Acknowledgements

We thank Zakariae Anjab and Jean-Sébastien Grenier of HG Environnement, and Chantale Gaudreault for fieldwork technical support. We also thank the company LVM for sampling work and Denis Bouchard, Mélanie Bolduc, and Marie Ferland of Polytechnique Montreal for laboratory technical support. We thank the industrial company that provided financial support for this project.

References

- Altarawneh, M., Dlugogorski, B. Z., Kennedy, E. M., & Mackie, J. C. (2009). Mechanisms for formation, chlorination, dechlorination and destruction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs). *Progress in Energy and Combustion Science*, 35(3), 245-274.
- Arnold, W. A., & Roberts, A. L. (1998). Pathways of Chlorinated Ethylene and Chlorinated Acetylene Reaction with Zn(0). *Environmental Science & Technology*, 32(19), 3017-3025.
- Bunge, M., & Lechner, U. (2009). Anaerobic reductive dehalogenation of polychlorinated dioxins. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 84(3), 429-444.
- CEAEQ. (2008). *Détermination des composés phénoliques : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse après dérivation avec l'anhydride acétique*.
- CEAEQ. (2011a). *Détermination des anions : méthode par chromatographie ionique*.
- CEAEQ. (2011b). *Détermination des dibenzo-para-dioxines polychlorés et dibenzofuranes polychlorés: dosage par chromatographie en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse*.
- CEAEQ. (2012). *Détermination des métaux : méthode par spectrométrie de masse à source ionisante au plasma d'argon*.
- Chang, Y.-S. (2009). Rapid Dechlorination of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins by Nanosized and Bimetallic Zerovalent Iron *Environmental Applications of Nanoscale and Microscale Reactive Metal Particles* (Vol. 1027, pp. 89-115): American Chemical Society.
- Cheng, S.-F., & Wu, S.-C. (2000). The enhancement methods for the degradation of TCE by zero-valent metals. *Chemosphere*, 41(8), 1263-1270.
- Choi, J., Choi, W., & Mhin, B. J. (2004). Solvent-Specific Photolytic Behavior of Octachlorodibenzo-p-dioxin. *Environmental Science & Technology*, 38(7), 2082-2088.
- Cole-Parmer. (2012). Cole-Parmer Laboratory Bromide Ion Electrode Instruction Manual. Unpublished Instruction Manual. Cole-Parmer.
- Geiger, C. L., Carvalho-Knighton, K., Novaes-Card, S., Maloney, P., & DeVor, R. (2009). A Review of Environmental Applications of Nanoscale and Microscale Reactive Metal

Particles *Environmental Applications of Nanoscale and Microscale Reactive Metal Particles* (Vol. 1027, pp. 1-20): American Chemical Society.

- Gillham, R. W., & O'Hannesin, S. F. (1994). Enhanced Degradation of Halogenated Aliphatics by Zero-Valent Iron. [10.1111/j.1745-6584.1994.tb00935.x]. *Ground Water*, 32(6), 958-967.
- Hara, J., Ito, H., Suto, K., Inoue, C., & Chida, T. (2005). Kinetics of trichloroethene dechlorination with iron powder. *Water Research*, 39(6), 1165-1173.
- Harjanto, S., Kasai, E., & Nakamura, T. (2000). Remediation technologies of ash and soil contaminated by dioxins and relating hazardous compounds. *ISIJ international*, 40(3), 211-299.
- Hou, M., Wan, H., Zhou, Q., Liu, X., Luo, W., & Fan, Y. (2009). The Dechlorination of Pentachlorophenol by Zerovalent Iron in Presence of Carboxylic Acids. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 82(2), 137-144.
- Katayama, A., Bhula, R., Burns, G. R., Carazo, E., Felsot, A., Hamilton, D., et al. (2010). Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. In D. M. Whitacre (Ed.), *Bioavailability of Xenobiotics in the Soil Environment* (Vol. 203, pp. 1-86): Springer New York.
- Kim, J.-H., Tratnyek, P. G., & Chang, Y.-S. (2008). Rapid Dechlorination of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins by Bimetallic and Nanosized Zerovalent Iron. *Environmental Science & Technology*, 42(11), 4106-4112.
- Kim, S.-C., Yang, J., Ok, Y., Skousen, J., Kim, D.-G., & Joo, J.-H. (2010). Accelerated Metolachlor Degradation in Soil by Zerovalent Iron and Compost Amendments. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 84(4), 459-464.
- Kulkarni, P. S., Crespo, J. G., & Afonso, C. A. M. (2008). Dioxins sources and current remediation technologies - A review. *Environment International*, 34(1), 139-153.
- Ma, C., & Wu, Y. (2008). Dechlorination of perchloroethylene using zero-valent metal and microbial community. *Environmental Geology*, 55(1), 47-54.
- Marchand, L., Mench, M., Jacob, D. L., & Otte, M. L. (2010). Metal and metalloid removal in constructed wetlands, with emphasis on the importance of plants and standardized measurements: A review. *Environmental Pollution*, 158(12), 3447-3461.
- Meng, Y.-f., Guan, B.-h., Wu, Z.-b., & Wang, D.-h. (2006). Enhanced degradation of carbon tetrachloride by surfactant-modified zero-valent iron*. *Journal of Zhejiang University Science*, 7(9), 702-707.
- Mitoma, Y., Uda, T., Egashira, N., Simion, C., Tashiro, H., Tashiro, M., et al. (2004). Approach to Highly Efficient Dechlorination of PCDDs, PCDFs, and Coplanar PCBs Using Metallic Calcium in Ethanol under Atmospheric Pressure at Room Temperature. *Environmental Science & Technology*, 38(4), 1216-1220.
- Wang, Z., Huang, W., Fennell, D. E., & Peng, P. a. (2008). Kinetics of reductive dechlorination of 1,2,3,4-TCDD in the presence of zero-valent zinc. *Chemosphere*, 71(2), 360-368.

- Zhang, F., Chen, J., Zhang, H., Ni, Y., & Liang, X. (2007). The study on the dechlorination of OCDD with Pd/C catalyst in ethanol-water solution under mild conditions. *Chemosphere*, 68(9), 1716-1722.
- Zhang, F., Chen, J., Zhang, H., Ni, Y., Zhang, Q., & Liang, X. (2008). Dechlorination of dioxins with Pd/C in ethanol-water solution under mild conditions. *Separation and Purification Technology*, 59(2), 164-168.

CHAPITRE 4 RÉSULTATS ET DISCUSSION

Le Chapitre 4 présente les résultats et la discussion qui ne sont pas inclus dans l'article présenté au Chapitre 3.

4.1 Essais en laboratoire sur l'effet du FZV

Pour compléter la discussion des essais en cuvée présentés à la Figure 3–4, la possibilité d'une erreur méthodologique lors de l'analyse en PCDD/F pour l'essai eau:huile de silicone est soulevée. Les concentrations très élevées en PCDD/F pour le témoin de l'essai l'eau:huile de silicone pourraient être dues à une erreur d'échantillonnage lors de l'analyse. Dû à un coefficient octanol-eau très élevé et à une hydrophobicité élevée, les PCDD/F migrent de l'eau vers l'huile. L'eau et l'huile de silicone sont immiscibles. Lors de l'analyse, l'échantillonnage d'un volume plus important d'huile ou d'eau peut influencer les résultats comme le suggère la Figure 4–1. Il est probable qu'un biais d'échantillonnage de type C (Figure 4–1) aie influencé les résultats du témoin de l'essai eau:huile de silicone.

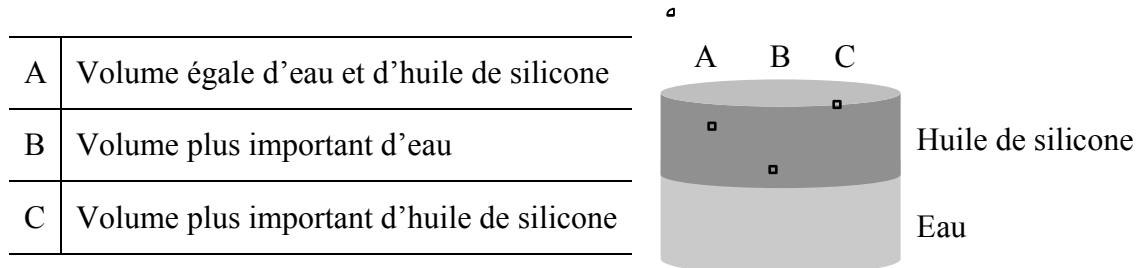


Figure 4–1: Schéma d'échantillonnage possible de l'essai en cuvée à l'eau:huile de silicone

4.1.1 Effet du FZV sur le pH et potentiel rédox

Le pH initial près de la normalité à 7,7 semble inversement lié au potentiel rédox selon les essais sur l'effet du FZV effectués en cuvée au Laboratoire du génie de l'environnement (Figure 4–2). Le potentiel rédox initial de 175 mV indique que l'eau fortifiée agit comme agent oxydant aux conditions initiales. Le transfert d'électron entre l'eau fortifiée et le FZV est confirmé par la diminution du potentiel rédox à la suite de la mise en contact du FZV avec l'eau fortifiée. La réduction du pouvoir oxydant de l'eau fortifiée est un indicateur de la déchloration. La réaction

de déchloration a tendance à faire augmenter le pH par consommation de H^+ (Shih et al., 2009). L'augmentation du pH suite aux essais sur le FZV est un indicateur de déchloration des produits chlorés. Le pH et le potentiel rédox des essais témoins ont diminué légèrement. Les tendances de pH et de potentiel rédox se distinguent clairement entre les essais avec FZV et les témoins (Figure 4-2).

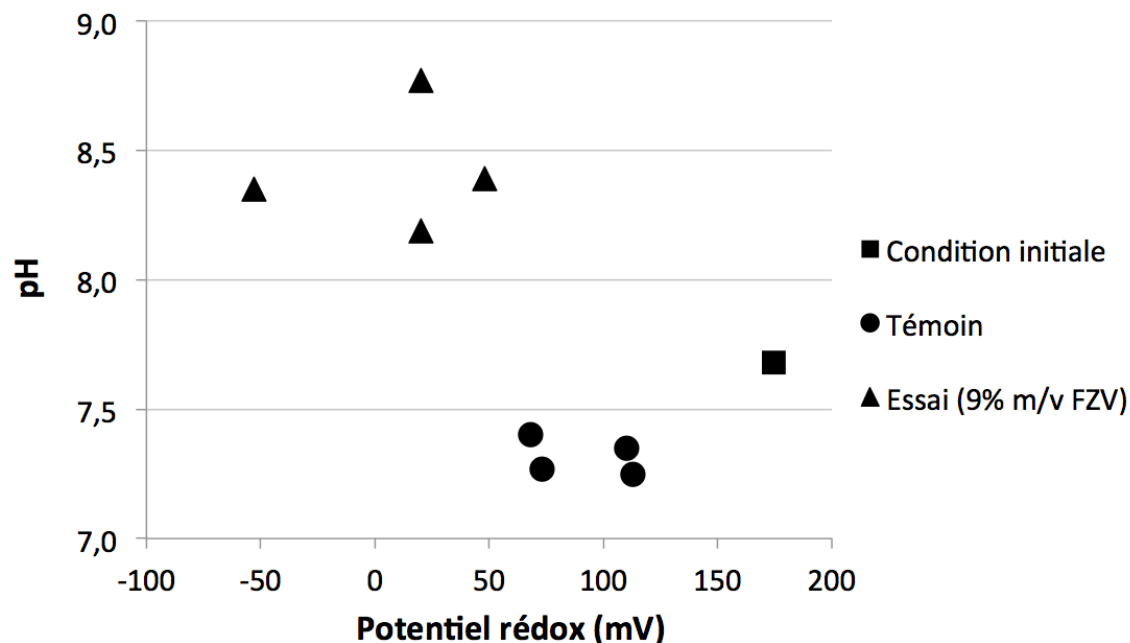


Figure 4-2: pH en fonction du potentiel rédox des essais sur l'effet du FZV

4.1.2 Effet du FZV sur les composés phénoliques chlorés

Le FZV a un effet très faible, voire nul, sur les composés phénoliques chlorés selon les essais en cuvette effectués au laboratoire du génie de l'environnement (Figure 4-3). Certains composés phénoliques chlorés comme le mono- (37%), di- (85%), trichlorophénol (80%) dans l'eau et le tétra- (97%) et pentachlorophénol (99%) dans le mélange eau:huile présentent un enlèvement suite au traitement par le FZV. Or, les résultats des essais au FZV et des témoins sans FZV sont quasi identiques. Un dégagement de phénol est observé pour tous les essais, même pour les témoins. L'enlèvement des composés phénoliques chlorés ne semble pas être dû au FZV.

L'évolution des composés phénoliques chlorés peut être observée par leur analyse à 2,2, 4,4 et 6,6 jours d'essai avec l'eau comme solvant. La baisse de concentration en mono-, di- et trichlorophénol mentionnée précédemment se produit dans les 2,2 premiers jours, peut-être par

adsorption aux parois de verre de la bouteille d'essai. La concentration en phénol augmente exponentiellement pour l'essai avec FZV et pour le témoin selon les résultats présentés à la Figure 4–3. La concentration en tétrachlorophénol augmente légèrement entre 0 et 4,4 jours. À 6,6 jours, la concentration en tétrachlorophénol de l'essai avec FZV diminue légèrement tandis que la concentration du témoin augmente. En 6,6 jours, les essais avec FZV et les essais témoins présentent une évolution très semblable.

L'augmentation du pH initial n'a pas d'effet sur les résultats en composés phénoliques chlorés. Les deux essais conduits à pH initial de 10 présentent des résultats très près des essais à pH inchangé (Figure 4–3 et Figure 4–4).

L'ajout d'éthanol et d'huile à l'eau fortifiée a un effet sur le degré de chloration affecté par le traitement. Pour les essais à l'eau, l'enlèvement est observé au niveau du mono-, di- et trichlorophénol tandis que les essais à l'eau:éthanol et à l'eau:huile de silicone ont un effet sur le tétra- et le pentachlorophénol. L'essai à l'eau:huile de silicone présente les meilleurs rendements avec 97% et 99% d'enlèvement du tétrachlorophénol et PCP respectivement et le plus important dégagement de phénol. L'essai à l'eau:éthanol est le moins performant des trois solvants testés. Pour tous les solvants, l'enlèvement se produit autant pour les essais avec FZV que pour les témoins. Aucun essai ne montre un effet d'enlèvement des composés phénoliques chlorés dû au FZV.

Le crésol semble être lié à la présence de FZV selon la Figure 4–5. Du crésol est produit pour les essais à l'eau et à l'eau:huile de silicone avec FZV seulement. Aucun dégagement de crésol n'est observé chez les témoins. Le crésol est possiblement présent initialement dans le FZV et qu'il soit libéré dans le solvant lors des essais.

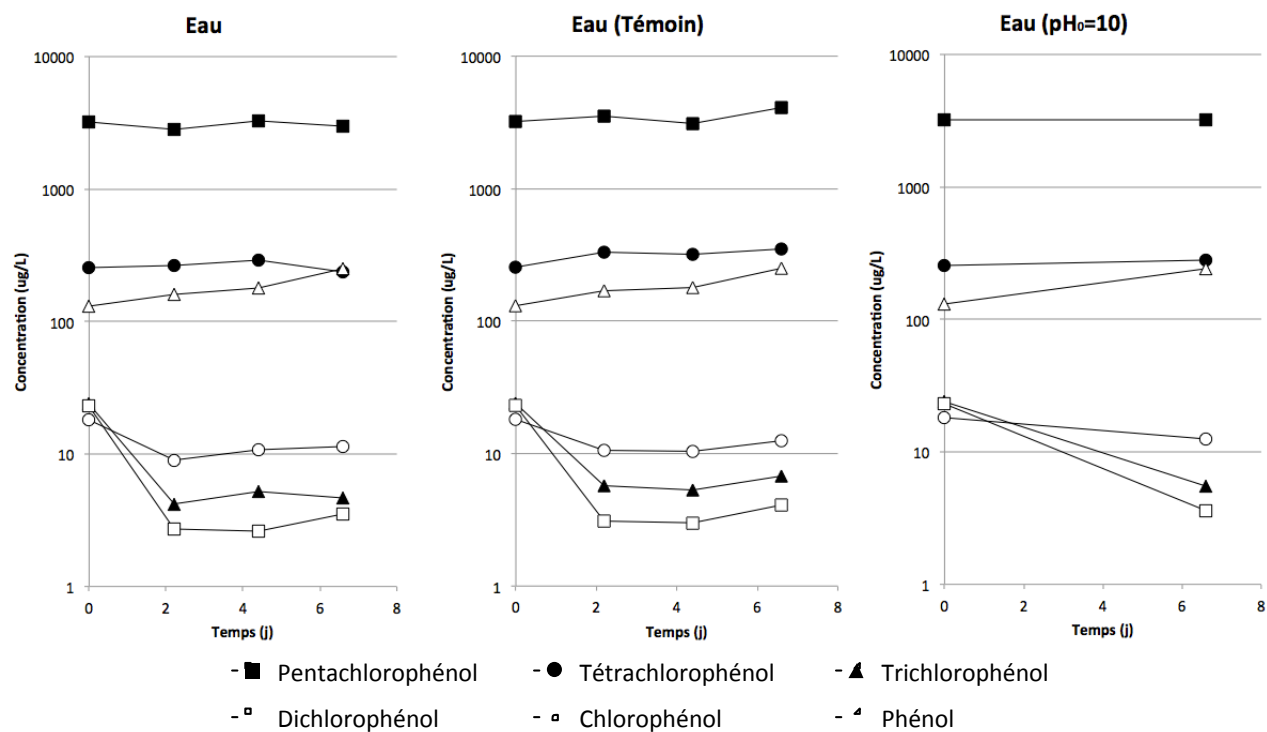


Figure 4-3 : Effet du FZV sur les composés phénoliques chlorés dans l'eau fortifiée

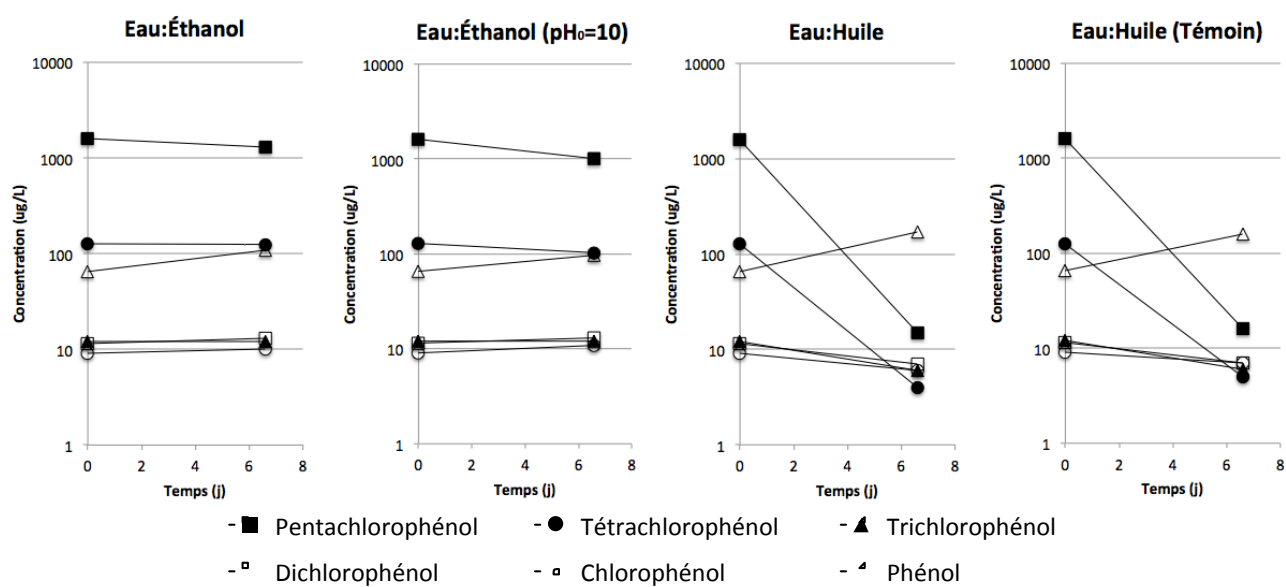


Figure 4-4: Effet du FZV sur les composés phénoliques chlorés dans l'eau fortifiée mélangée à de l'éthanol (1 :1) et de l'huile de silicone (1 :1)

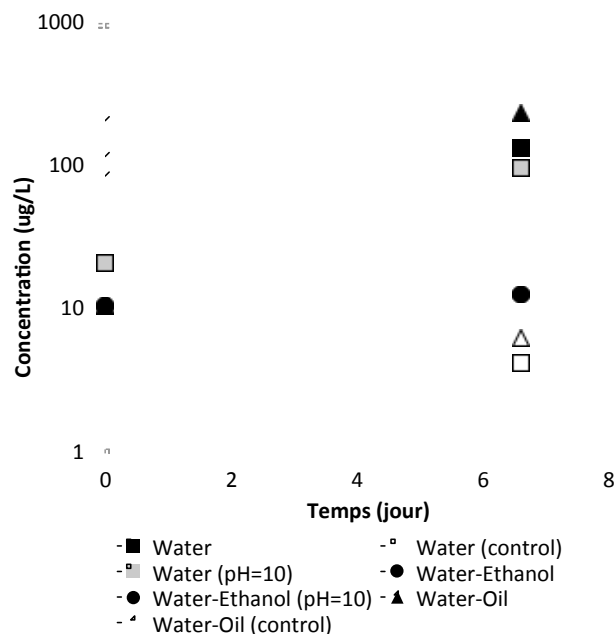


Figure 4-5 : Effet du FZV sur le crésol total

4.2 Filtre réactif pilote Polytechnique

4.2.1 Caractérisation du lixiviat

La caractérisation du lixiviat du BEP a été effectuée par quatre campagnes d'échantillonnage pour observer l'évolution du lixiviat durant la période d'opération des filtres réactifs de fin avril à début décembre (Tableau 4.1). L'échantillonnage en début d'opération (31 mai 2012) a été effectué par HG Environnement et les analyses par le CEAEQ. Les trois autres campagnes d'échantillonnage ont été effectuées par LVM et les analyses par Maxxam.

L'arsenic et le chrome présentent un pic de concentration lors de la campagne #1 (29 août 2012) et le fer lors de la campagne #3 (8 novembre 2012) (Tableau 4.1). À l'exception de ces trois pics, les concentrations en métaux sont stables et se conforment à la norme de rejet de 1 mg/L.

Les concentrations en PCP et en PCDD/F varient significativement à chaque campagne (Tableau 4.1). Les PCDD/F étant des composés traces du PCP, il est normal de constater que les concentrations varient ensemble. Les concentrations les plus élevées en PCP et en PCDD/F ont été mesurées le 29 août 2012 comme pour l'arsenic, le chrome et le cuivre.

Tableau 4.1: Lixiviat du BEP (Figure 2–8; point d'échantillonnage 0)

	Unités	12-05-31	Camp. #1 12-08-29	Camp. #2 12-10-11	Camp. #3 12-11-08
Métaux					
Arsenic	ug/L	482	1100	520	670
Chrome	ug/L	159	490	120	170
Cuivre	ug/L	522	560	470	510
Fer	ug/L	508	-	700	1300
Conventionnel					
Chlorure	ug/L	5 000	11000	11000	5700
Phénols					
Pentachlorophénol	ug/L	-	96000	26000	17000
PCDD/F					
2,3,7,8-Tétra CDD	pg/L	6	< 22	< 3,2	< 1,3
1,2,3,7,8-Penta CDD	pg/L	170	370	44	38
1,2,3,4,7,8-Hexa CDD	pg/L	310	860	93	68
1,2,3,6,7,8-Hexa CDD	pg/L	790	2400	150	130
1,2,3,7,8,9-Hexa CDD	pg/L	770	2400	230	190
1,2,3,4,6,7,8-Hepta CDD	pg/L	12000	67000	3000	2300
Octa CDD	pg/L	61000	420000	12000	8800
2,3,7,8-Tétra CDF	pg/L	ND	< 19	2,6	2,5
1,2,3,7,8-Penta CDF	pg/L	13	68	4,8	< 4,8
2,3,4,7,8-Penta CDF	pg/L	16	< 53	5,9	< 4,9
1,2,3,4,7,8-Hexa CDF	pg/L	130	690	33	23
1,2,3,6,7,8-Hexa CDF	pg/L	140	570	40	30
2,3,4,6,7,8-Hexa CDF	pg/L	140	510	45	30
1,2,3,7,8,9-Hexa CDF	pg/L	ND	< 34	< 1,3	< 2,0
1,2,3,4,6,7,8-Hepta CDF	pg/L	4100	19000	870	580
1,2,3,4,7,8,9-Hepta CDF	pg/L	220	1100	45	22
Octa CDF	pg/L	9500	63000	1300	650

4.2.2 Étude hydraulique

L'étude hydraulique est basée sur les notions de distribution de temps de résidence pour réacteurs (Fogler, 2006). Les filtres réactifs sont considérés comme des réacteurs non idéaux caractérisés par l'évolution de la concentration dans le temps $C(t)$ et par la distribution du temps de résidence $E(t)$. Les fonctions $C(t)$ et $E(t)$ peuvent être évaluées par traçage. En comparant les fonctions du filtre réactif réel (non-idéal) et d'un réacteur idéal, la non-idéalité des filtres réactifs pourrait être caractérisée. Dans les cas à l'étude, le filtre réactif idéal est un réacteur piston ayant un TRH_v de 14 jours (Polytechnique) ou de 28 jours (firme d'ingénierie). Les données de traçage sont présentées à l'Annexe F.

Les courbes de concentration de traceur sortant du filtre réactif exprimées en fonction du temps et en fonction du temps de résidence normalisé (t/TRH_v) sont présentées à la Figure 4-6. On remarque que le pic de concentration du filtre réactif Polytechnique est assez centré au temps de résidence normalisé 1. Le temps de rétention du filtre réactif réel est donc de 14 jours. Toutefois, le pic du filtre réactif de la firme d'ingénierie se situe entre 0,5 et 1 ce qui indique que le temps de rétention réel est plus court que celui du filtre réactif idéal.

Pour obtenir la courbe de distribution du temps de résidence $E(t)$, il suffit de diviser $C(t)$ par l'intégrale de $C(t)$ par rapport au temps sur l'intervalle de temps de traçage (Équation 4-1).

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t) dt} = \frac{C(t)}{\int_0^{66} C(t) dt} \quad (4-1)$$

Comme la distribution du temps de résidence n'est pas exprimée par une fonction continue, une seule intégration ne permet pas de déterminer $E(t)$. Une intégration numérique de type Simpson à $N+1$ points, où N est un nombre pair, doit être appliquée (Équation 4-2).

$$\int_{t_0}^{t_N} C(t) dt = \frac{h}{3} (C_0 + 4C_1 + 2C_2 + 4C_3 + 2C_4 + \dots + 4C_{N-1} + C_N) \quad (4-2)$$

$$\text{où } h = \frac{t_N - t_0}{N}$$

Avec $N = 22$ et 23 points sur un intervalle total de 66 jours, h vaut 3 et les résultats de l'intégrale pour les deux filtres réactifs sont présentés à l'Équation 4-3 et 4-4 respectivement. La fonction de distribution du temps de résidence peut donc être exprimée et est représentée à la Figure 4-6.

$$\begin{aligned}
\int_0^{66} C_{Poly}(t)dt &= \frac{3}{3} (0,38 + 4(0,37) + 2(0,81) + 4(1,24) + 2(1,48) + 4(1,48) + 2(1,43) \\
&+ 4(1,36) + 2(1,00) + 4(0,95) + 2(0,70) + 4(0,41) + 2(0,43) + 4(0,25) \\
&+ 2(0,25) + 4(0,45) + 2(0,41) + 4(0,43) + 2(0,39) + 4(0,32) + 2(0,32) \\
&+ 4(0,35) + 0,32) = 45,5
\end{aligned}
\tag{4-3}$$

$$\begin{aligned}
\int_0^{66} C_{HG}(t)dt &= \frac{3}{3} (0,09 + 4(0,09) + 2(0,19) + 4(0,16) + 2(0,31) + 4(0,40) + 2(0,41) \\
&+ 4(0,40) + 2(0,43) + 4(0,56) + 2(0,13) + 4(0,17) + 2(0,13) + 4(0,09) \\
&+ 2(0,08) + 4(0,12) + 2(0,12) + 4(0,13) + 2(0,14) + 4(0,17) + 2(0,23) \\
&+ 4(0,18) + 0,20) = 14,5
\end{aligned}
\tag{4-4}$$

En intégrant la fonction E(t) de Polytechnique sur l'intervalle [9, 21] jours, on trouve que 38% du traceur injecté qui quitte le filtre réactif a résidé entre 9 et 21 jours dans le filtre réactif (Équation 4-5). Une mise en garde s'impose, ce n'est pas 38% de la masse de traceur injectée qui a résidé entre 9 et 21 jours, mais bien 38% de la masse de traceur récupérée.

$$\int_9^{21} E(t)dt = \frac{3}{3} (0,027 + 4(0,032) + 2(0,032) + 4(0,031) + 0,030) = 0,38 \tag{4-5}$$

Pour l'autre filtre réactif, c'est 36% du traceur récupéré qui a résidé entre 15 et 27 jours dans le filtre réactif (Équation 5-6).

$$\int_{12}^{27} E(t)dt = \frac{3}{3} (0,027 + 4(0,029) + 2(0,027) + 4(0,030) + 0,039) = 0,36 \tag{4-6}$$

La masse de traceur récupérée est déterminée en intégrant linéairement entre chaque échantillonnage la concentration en bromure par le temps et en multipliant par le débit, constant à 0,5 m³/j pour les deux filtres réactifs à l'étude. Ensuite, en exprimant de façon cumulative les masses récupérées entre chaque échantillonnage et en divisant par la masse injectée, soit 26 g, la fraction cumulative récupérée est déterminée (Figure 4-6). Le traceur a donc été récupéré à 87% et 27% pour Polytechnique et la firme d'ingénierie, respectivement.

Il semble qu'une erreur d'opération du filtre réactif de la firme d'ingénierie permet d'expliquer les résultats aberrants de l'essai de traçage pour ce filtre réactif. Ce filtre réactif est composé de deux bassins en série. Le premier est anaérobie et le deuxième est aéré. Ils sont disposés côte à côte de telle sorte qu'une conduite à 180° joint l'effluent du bassin anaérobie au bassin aérobie

(Voir Annexe B). Le bassin anaérobie semble être légèrement plus élevé que le bassin aérobie. Bref, l'eau ne semble pas avoir circulé par la conduite à 180° et aurait débordé du bassin aérobie et aurait infiltré le bassin anaérobie par le côté.

L'écoulement perturbé et le débordement du bassin anaérobie du filtre réactif de la firme d'ingénierie expliqueraient la mince fraction de traceur récupéré. Aussi, il est concevable que le temps de résidence moyen observé soit inférieur au TRH_v attendu vu que l'eau a possiblement court-circuité en débordant du bassin anaérobie par le côté adjacent au bassin aérobie. Le filtre réactif de la firme d'ingénierie a été excavé et reconstruit durant les mois de septembre et octobre 2012. Il a été échantillonné seulement lors de la campagne #3 du 8 novembre 2012.

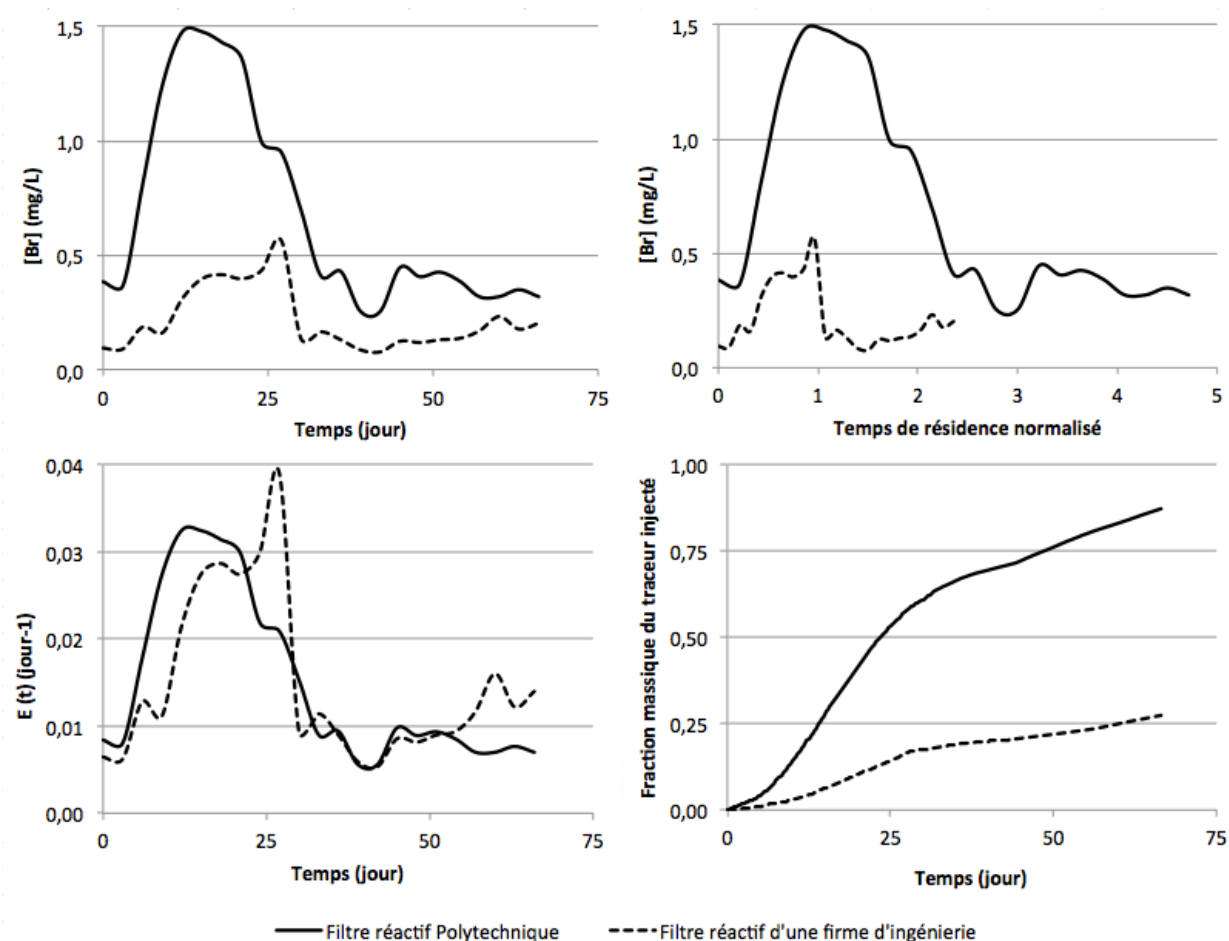


Figure 4-6: Courbe de concentration de bromure (traceur) en fonction du temps; concentration de bromure en fonction du temps de résidence normalisé (TRH_v = 14 jours (Polytechnique) et 28 jours (firme d'ingénierie)); fonction de distribution du temps de résidence $E(t)$; fraction du traceur récupéré durant l'essai de traçage

4.2.3 Paramètres conventionnels

Les paramètres conventionnels du filtre réactif Polytechnique sont présentés à la Figure 4–8. Le critère de rejet de la Communauté Métropolitaine de Montréal (CMM) pour la demande chimique en oxygène (60 mg/L), pour les matières en suspension (30 mg/L) et les chlorures (1500 mg/L) est atteint par le filtre réactif Polytechnique (Communauté métropolitaine de Montréal, 2009). Le pH à l’effluent du filtre réactif Polytechnique est de 9,5 ce qui est à la limite supérieur du critère de rejet. Le pH à l’effluent est tenu d’être entre 6,5 et 9,5 (Communauté métropolitaine de Montréal, 2009).

La demande chimique en oxygène de 510 mg/L à l’affluent du filtre réactif est un peu plus faible que la valeur typique de 625 mg/L pour une eau usée résidentielle (Gouvernement du Québec, 2002b). Par contre, la concentration en matières en suspension à l’affluent du filtre réactif Polytechnique est de 20 mg/L ce qui est beaucoup plus faible que la valeur typique de 300 mg/L d’une eau usée résidentielle (Gouvernement du Québec, 2002b). Ces résultats portent à croire que la demande biochimique en oxygène est assez faible malgré qu’elle n’ait pas été analysée. Une faible demande biochimique en oxygène limite la croissance microbienne, mais favorise l’utilisation par les bactéries des contaminants moins facile à assimiler.

La concentration en chlore augmente légèrement suite à la zone anaérobie. Le dégagement de chlore est un indicateur de déchloration. Un bilan de masse (Figure 4–7) sur le chlore permet de vérifier si la déchloration est le phénomène responsable de l’enlèvement des composés phénoliques chlorés par la zone anaérobie du filtre réactif Polytechnique présenté à la Figure 3–6.

Les hypothèses suivantes ont été posées pour effectuer le bilan de masse :

- Régime permanent
- L’apport en chlore dû à la déchloration des PCDD/F est négligeable
- L’accumulation en chlore dans la zone anaérobie est négligeable
- Les fuites sont négligeables
- L’évaporation et l’apport en chlorure par la pluie sont négligeables
- Les moyennes des charges en chlores et en composés phénoliques chlorés sont utilisées
- Le débit d’affluent (Q_{in}) est égal au débit d’effluent de la zone anaérobie (Q_{out})

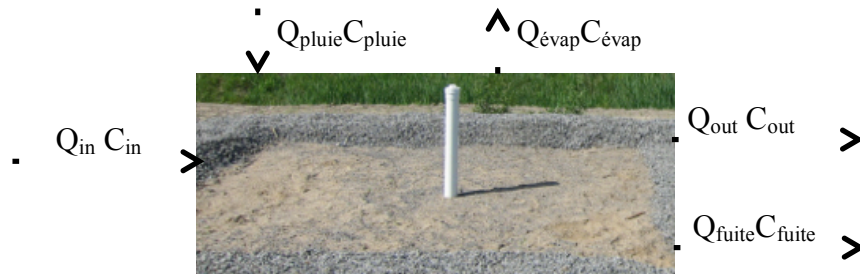


Figure 4–7: Schéma du bilan de masse sur la zone anaérobie du filtre réactif Polytechnique

Les hypothèses posées permettent de simplifier le bilan de masse à l'équation 4-7.

$$\Sigma C_{in} = \Sigma C_{out} \quad (4-7)$$

Les concentrations en chlorures considérées sont les chlorures libres et les chlorures provenant des composés phénoliques chlorés (Équation 4-8).

$$\left[C_{Cl} + 5 \frac{C_{PCP} M_{PCP}}{M_{Cl}} + 4 \frac{C_{4Clphénol} M_{4Clphénol}}{M_{Cl}} + 3 \frac{C_{3Clphénol} M_{3Clphénol}}{M_{Cl}} + 2 \frac{C_{2Clphénol} M_{2Clphénol}}{M_{Cl}} + \frac{C_{chlorophénol} M_{chlorophénol}}{M_{Cl}} \right]_{in} = \left[C_{Cl} + 5 \frac{C_{PCP} M_{PCP}}{M_{Cl}} + 4 \frac{C_{4Clphénol} M_{4Clphénol}}{M_{Cl}} + 3 \frac{C_{3Clphénol} M_{3Clphénol}}{M_{Cl}} + 2 \frac{C_{2Clphénol} M_{2Clphénol}}{M_{Cl}} + \frac{C_{chlorophénol} M_{chlorophénol}}{M_{Cl}} \right]_{out} \quad (4-8)$$

Le calcul des concentrations à l'affluent (Équation 4-9) et à l'effluent de la zone anaérobie (Équation 4-10) montre que le bilan de masse sur le chlore calculé avec les simplifications ne ferme pas (Équation 4-11). L'apport en chlore à l'effluent de la zone anaérobie n'est pas seulement dû à la dégradation des composés phénoliques chlorés. La pluie joue peut-être un rôle non-négligeable dans la concentration de chlore à l'effluent.

$$C_{in} = 10\,000 \frac{ug}{L} + 142 \frac{ug}{L} + 11 \frac{ug}{L} + 3 \frac{ug}{L} + 1 \frac{ug}{L} + 1 \frac{ug}{L} = 10\,158 \frac{ug}{L} \quad (4-9)$$

$$C_{out} = 24\,000 \frac{ug}{L} + 0 \frac{ug}{L} + 1 \frac{ug}{L} + 1 \frac{ug}{L} + 1 \frac{ug}{L} + 1 \frac{ug}{L} = 24\,004 \frac{ug}{L} \quad (4-10)$$

$$\Sigma C_{in} \neq \Sigma C_{out} \quad (4-11)$$

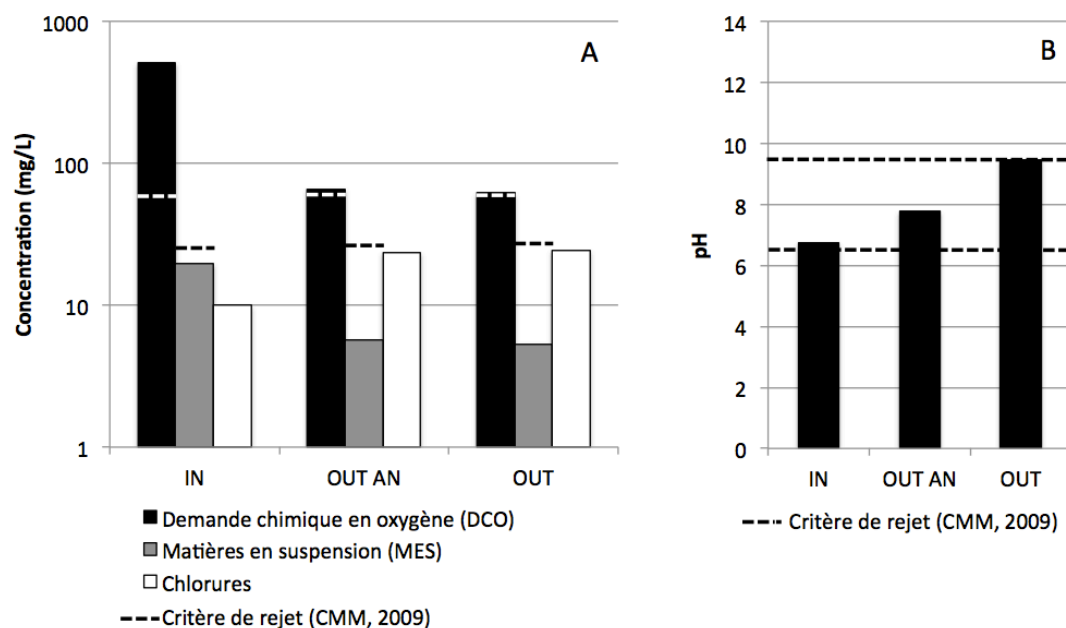


Figure 4–8: Paramètres conventionnels (DCO, MES et chlorures (A); pH (B)) du filtre réactif Polytechnique

4.3 Comparaison des filtres réactifs pilotes

L'efficacité de quatre filtres réactifs (A, B, C et D) installés au même moment sur le même site est comparée afin d'atteindre l'objectif de la présente étude. Les 3 campagnes d'échantillonnage sur site ont permis d'observer l'enlèvement des métaux, des composés phénoliques chlorés et des PCDD/F pour chaque filtre réactif pilote et de comparer l'efficacité de ceux-ci. Les résultats complets des campagnes d'échantillonnage sont présentés en Annexe G.

4.3.1 Enlèvement des métaux

Les concentrations en arsenic, chrome, cuivre et fer ont été analysées du fait qu'une partie du bois entreposé est traité à l'ACC et que la majorité des filtres réactifs contiennent du fer. Le nickel a aussi été analysé vu qu'il représente 30% massique de la poudre de FZV qui compose le média de la zone anaérobie des filtres réactifs A et C. La concentration en nickel reste stable à 0,01 mg/L entre l'alimentation et la sortie des filtres réactifs.

La cible de rejet de 1 mg/L pour les métaux est respectée à l'affluent et à l'effluent pour tous les métaux excepté le fer. La concentration en fer alimentée aux filtres réactifs et la concentration en fer à l'effluent des filtres réactifs C et D dépassent la cible de rejet (Figure 4–9). Le bois utilisé

pour fortifier l'eau alimentée aux filtres réactifs fut traité au PCP vu que l'étude porte plus spécifiquement sur l'enlèvement des dioxines et furanes ce qui explique les concentrations faibles en métaux alimentées aux filtres réactifs.

La zone anaérobie du filtre réactif A présente le meilleur enlèvement de l'arsenic, du chrome et du cuivre. Pour l'enlèvement du fer, c'est la zone anaérobie du filtre réactif B qui offre le plus haut rendement. Le rendement global d'enlèvement des métaux du filtre réactif A est supérieur aux autres (Figure 4–9).

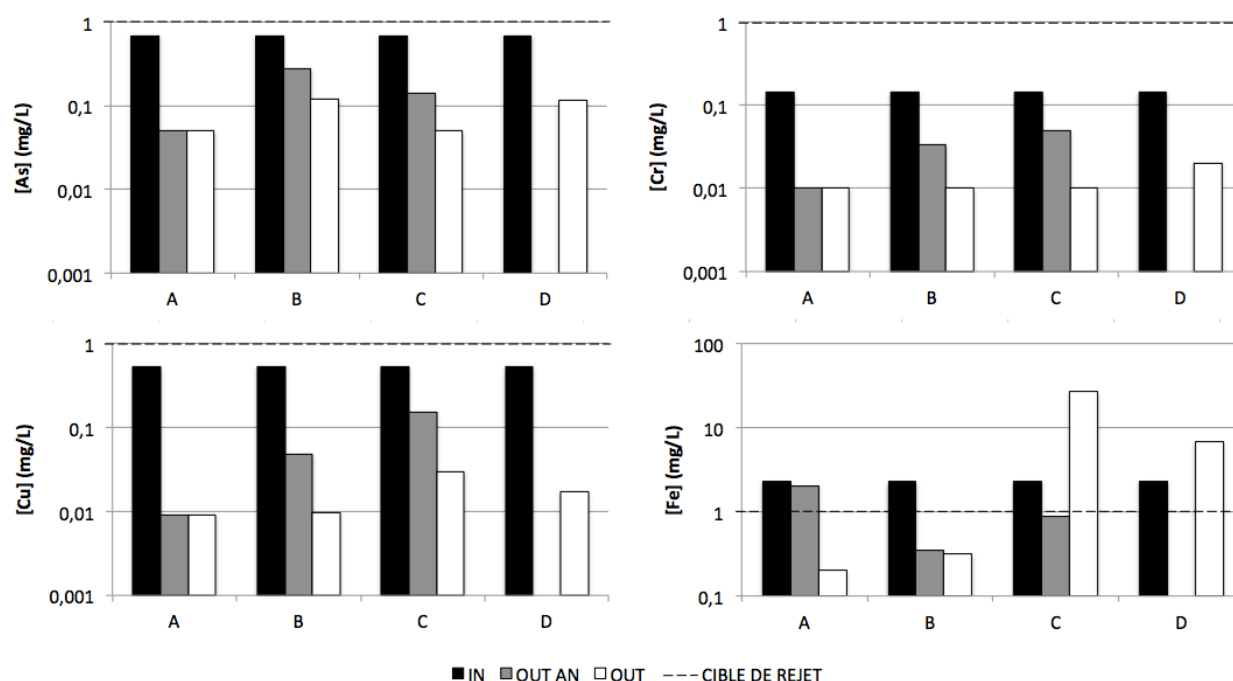


Figure 4–9: Concentration en métaux des filtres réactifs A, B, C et D

4.3.2 Enlèvement des composés phénoliques chlorés

La concentration en PCP à l'affluent des filtres réactifs est la plus élevée des composés phénoliques chlorés et la seule à dépasser la cible de rejet de 60 µg/L. Les mécanismes physique (sorption) et chimique (déchloration réductive par FZV) sont attendus de jouer un rôle dans l'enlèvement des composés phénoliques chlorés (Kim & Carraway, 2000). Les résultats d'enlèvement des phénols chlorés présentés à la Figure 4–10 atteignent la cible de rejet pour tous les filtres réactifs.

La zone anaérobie de chaque filtre réactif présente un profil d'enlèvement distinct. La zone anaérobie du filtre réactif A est celle qui abaisse le plus les concentrations en composés phénoliques chlorés. Le PCP (99,8%) et le tétrachlorophénol (92%) sont les plus efficacement enlevés par la zone anaérobie du filtre réactif A. Le profil de la zone anaérobie du filtre réactif B est très intéressant, car il correspond à un profil de déchloration partielle des phénols hautement chlorés et un dégagement des phénols faiblement et non chlorés. La zone anaérobie du filtre réactif C a un rendement d'enlèvement semblable pour chaque phénol chloré. Les concentrations sont abaissées, mais le profil des composés phénoliques chlorés est constant ce qui correspond davantage à l'effet d'adsorption (Figure 4–10).

À l'effluent du filtre réactif A, seule la concentration en phénol varie significativement par une augmentation. Le rendement final des filtres réactifs A et B est équivalent à l'exception du phénol plus efficacement enlevé par le filtre réactif B. L'effluent du filtre réactif C présente un enlèvement de PCP et un relargage de phénol marqué. Les concentrations en composés phénoliques chlorés intermédiaires (chloro-, di-, tri-, tétra-) sont abaissées aux mêmes valeurs que pour les filtres réactifs A et B. Globalement, les filtres réactifs A, B, et C ont un rendement équivalent pour les composés mono-, di-, tri- et tétrachlorophénol. Le filtre réactif D a un rendement d'enlèvement du tri-, tétra- et pentachlorophénol équivalent aux filtres réactifs A et B, mais présente un dégagement de mono- et dichlorophénol.

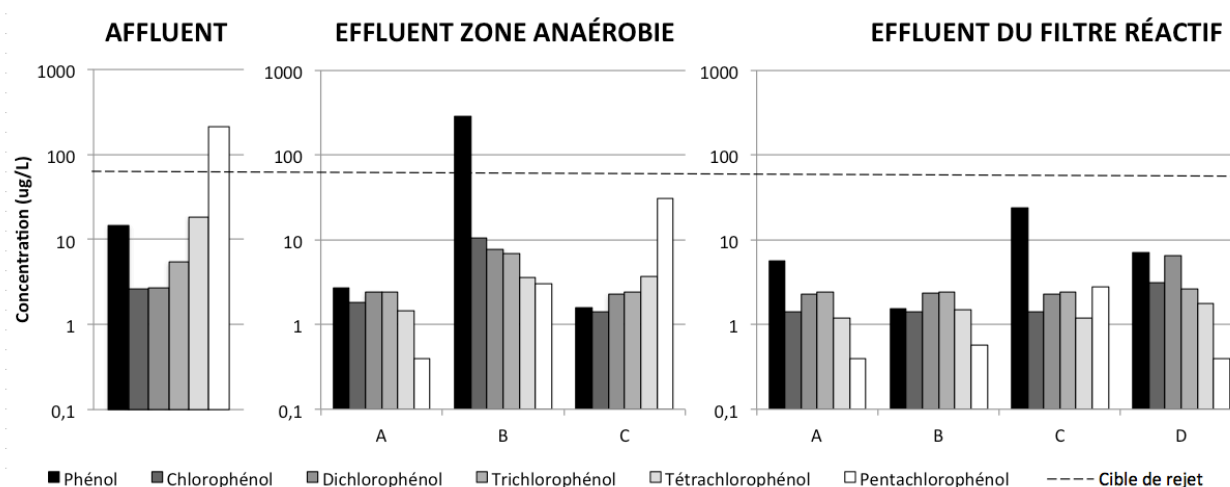


Figure 4–10: Concentrations en composés phénoliques chlorés des filtres réactifs A, B, C et D (Le filtre D n'a pas de zone anaérobie)

4.3.3 Enlèvement des PCDD/F

La cible de rejet fixée à 0,005 pg/L pour les PCDD/F est très faible dû à leur toxicité. La limite de détection étant plus élevée que la cible de rejet, les résultats ne permettent pas de conclure sur l'atteinte de la cible de rejet. Les résultats moyens en PCDD/F des trois campagnes d'échantillonnages effectuées à l'automne 2012 sont présentés à la Figure 4-11. Le filtre réactif A se démarque par un meilleur enlèvement des PCDD et PCDF après la zone anaérobie et à l'effluent du filtre réactif. Les filtres réactifs B, C et D présentent des efficacités semblables. La performance globale des filtres réactifs se classe comme suit $A > B > D > C$.

Le profil d'enlèvement des PCDD/F semble être dû principalement à de l'adsorption vu qu'aucun dégagement de PCDD/F faiblement chloré (TCDD/F par exemple) n'est observé. Pour confirmer cette observation, les PCDD/F faiblement chlorés (mono-, di- et tri-) devraient être analysés. Si l'adsorption est confirmée comme étant le phénomène majeur d'enlèvement des PCDD/F, des essais sur l'adsorption des PCDD/F sur la tourbe, le FZV et le charbon activé devraient être réalisés pour caractériser le phénomène d'adsorption. Ces essais permettraient de favoriser la mise à l'échelle du filtre réactif pilote.

Les facteurs d'équivalence toxiques permettent de synthétiser les résultats en PCDD/F en une valeur d'équivalent toxique global. Les facteurs d'équivalence toxique présentés au Tableau 1.4 ont été appliqués à chaque congénère pour transférer leur concentration en concentration d'équivalence toxique. Les valeurs d'équivalent toxique de chaque congénère sont ensuite sommées pour obtenir l'équivalent toxique global. Les résultats en équivalent toxique global sont présentés à la Figure 4-12. L'efficacité de la zone anaérobie du filtre réactif A par rapport aux autres est mise en évidence par la Figure 4-12. À l'effluent du filtre réactif, l'équivalent toxique global du filtre réactif B est juste un peu plus élevé que celui du filtre réactif A malgré des concentrations en HxCDD/F, HpCDD/F et OCDD/F beaucoup plus élevées. Ces congénères ont en effet un poids très faible (0,001 à 0,1) par rapport au TCDD/F et PeCDD/F.

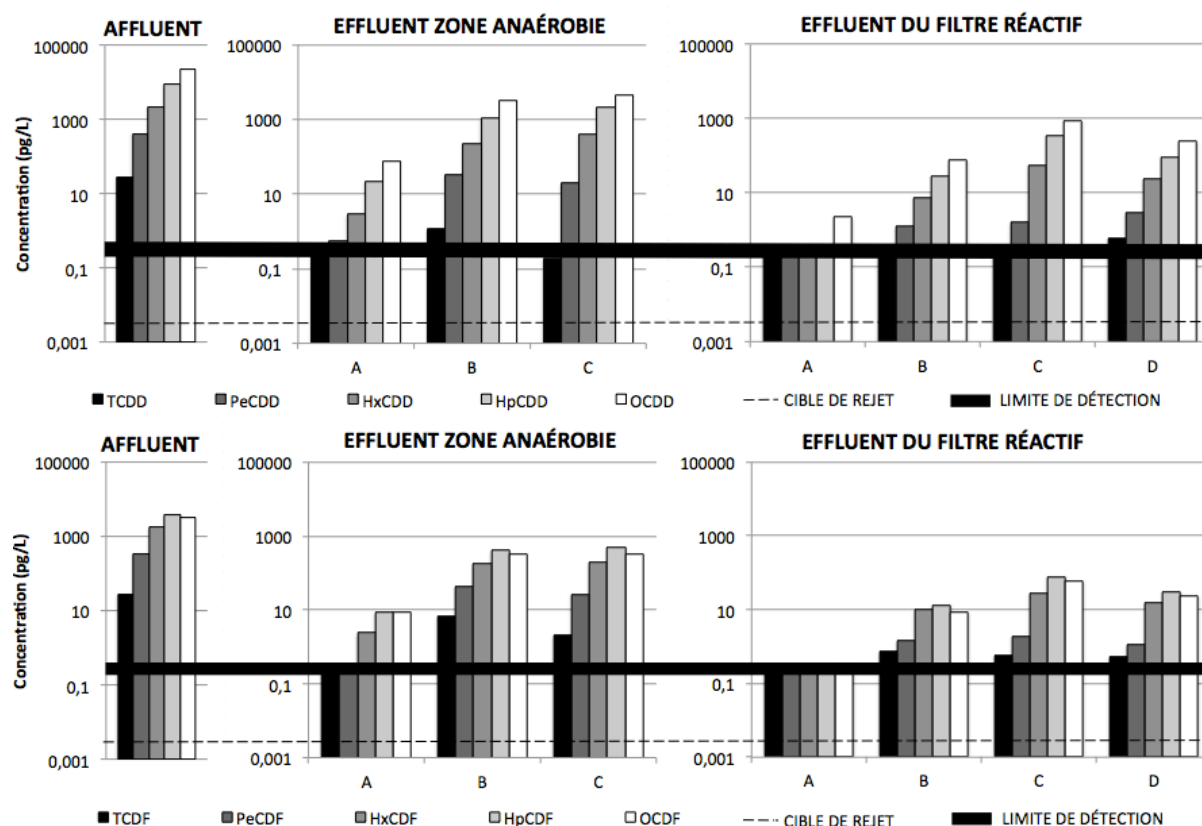


Figure 4-11: Concentrations en PCDD et PCDF des filtres réactifs A, B, C et D (La limite de détection est représentée par une large barre vu qu'elle varie d'un congénère à l'autre)

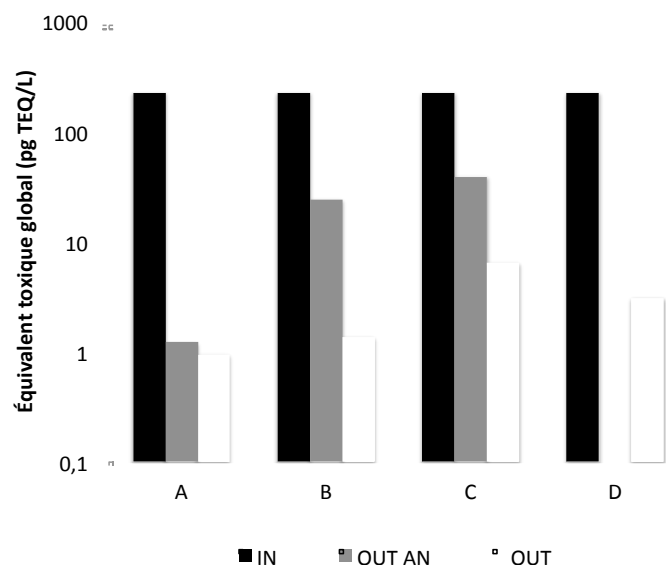


Figure 4-12: Équivalent toxique global des filtres réactifs A, B, C et D

4.4 Critères de conception de filtre réactif

La présente section intègre les résultats des activités du projet pour établir des critères de conception de filtre réactif présentés à la Figure 4–13. L'évaluation de la performance des filtres réactifs pilotes montre un profil d'enlèvement des PCDD/F qui semble dicté par de l'adsorption principalement. Dans ce cas, la saturation du substrat du filtre réactif en PCDD/F limiterait la vie du filtre réactif. Le substrat du filtre réactif serait alors traité comme un sol contaminé. Le filtre aurait permis de concentrer les PCDD/F dans un volume restreint de substrat.



Zone	Anaérobie	Aérée	Scorie	Tourbe
Taille (v/v)	40%	30%	20%	10%
Composition	<ul style="list-style-type: none"> • Sable • Tourbe • FZV (8%v/v) 	<ul style="list-style-type: none"> • Sable • Tourbe • Argile calcinée • Roseau commun 	<ul style="list-style-type: none"> • Scorie d'aciérie grossière 	<ul style="list-style-type: none"> • Tourbe blonde
Fonction prévue	<ul style="list-style-type: none"> • Déchloration des PCDD/F et des phénols chlorés hautement chlorés 	<ul style="list-style-type: none"> • Déchloration des PCDD/F et des phénols chlorés faiblement chlorés • Captage des métaux 	<ul style="list-style-type: none"> • Captage du FZV lessivé 	<ul style="list-style-type: none"> • Ajustement du pH à la baisse
Fonction observée	<p><</p> <ul style="list-style-type: none"> • Enlèvement de la DCO • Enlèvement des MES • Augmentation du pH • Enlèvement de l'ACC (arsenic/chrome/cuivre) • Enlèvement des phénols chlorés • Enlèvement des PCDD/F 	<p>> <</p> <ul style="list-style-type: none"> • Augmentation du pH • Enlèvement du fer • Enlèvement des phénols chlorés • Dégagement de phénol non chloré • Enlèvement des PCDD/F 	<p>></p>	
Recommandé	<ul style="list-style-type: none"> • Analyser le substrat • Effectuer la phase 2 des essais au laboratoire sur le FZV pour confirmer sa fonction 	<ul style="list-style-type: none"> • Analyser le tissu des plantes • Analyser le fer à l'effluent de la zone aérée pour quantifier le lessivage de FZV 	<ul style="list-style-type: none"> • Ajuster la taille de la zone en fonction du lessivage du FZV 	<ul style="list-style-type: none"> • Agrandir la zone pour diminuer le pH à l'effluent

Figure 4–13: Critères de conception du filtre réactif Polytechnique

CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

L'objectif du projet était de réaliser une étude de terrain sur le traitement par filtre réactif du lixiviat contaminé aux produits de préservation du bois issu d'un site d'entreposage de poteaux. Pour atteindre cet objectif, quatre étapes ont été accomplies: caractériser le FZV utilisé dans la zone anaérobie du filtre réactif pilote Polytechnique, caractériser le filtre réactif pilote Polytechnique, vérifier son efficacité sur l'enlèvement des produits de préservations du bois et enfin comparer les résultats de quatre filtres réactifs pilotes pour le traitement du lixiviat.

Les essais en cuvée sous environnement anaérobie ont montré le potentiel du FZV à dégrader les PCDD/F hautement chlorés (4 à 8 chlores) à plus de 70% d'efficacité d'enlèvement sauf pour le TCDD. Les essais en cuvée ont aussi permis l'enlèvement du PCP, mais le FZV ne semble pas être en cause vu que les témoins et les essais avec FZV ont présenté une efficacité semblable. Le FZV provenant de scories d'aciérie a enlevé 70% et plus des PCDD/F hautement chlorés (4 à 8 chlores) excepté pour le TCDD. Les analyses effectuées sur le FZV utilisé dans le filtre réactif a permis de caractériser la composition du fer (60% $m(Fe)$, 30% $m(Ni)$, 5% $m(Cu)$) et sa granulométrie (25 μm).

L'étude de l'hydrodynamique du filtre réactif pilote Polytechnique par essai de traçage a permis de vérifier l'hypothèse que le filtre réactif pilote installé sur site agit comme un réacteur piston. Le temps de rétention hydraulique des vides (TRH_v), à un débit constant de 0,5 m^3/j , est de 14 jours sans signe de court-circuitage ni de zone morte.

L'affluent, l'effluent de la zone anaérobie et l'effluent final de chaque filtre réactif ont fait l'objet de trois campagnes de suivi durant la première année d'opération des filtres réactifs. Les campagnes de suivi ont permis de confirmer l'hypothèse d'enlèvement de l'ACC et du PCP au lixiviat contaminé aux produits de préservation du bois par le filtre réactif pilote Polytechnique pour l'atteinte des critères de rejets applicables à chaque contaminant. Le critère de rejet n'a pas été atteint pour les PCDD/F mais, la toxicité (TEQ) a tout de moins été réduit de 99,5% par le filtre réactif pilote Polytechnique.

Enfin, les campagnes de suivi ont aussi permis de comparer l'efficacité des quatre différents filtres réactifs pilotes installés pour traiter le lixiviat contaminé aux produits de préservation du bois. Le filtre réactif Polytechnique se démarque des autres filtres réactifs par l'efficacité de sa

zone anaérobie à enlever les PCDD/F et par son efficacité d'enlèvement des métaux pour la première année d'opération.

RECOMMANDATIONS POUR FILTRES RÉACTIFS PILOTES

Macération. Les copeaux de bois utilisés pour la macération du bois durant l'année 2012 doivent être remplacés par des copeaux de bois fraîchement coupés. Au printemps, il est recommandé de lancer le plus rapidement possible un lot de macération avec de nouveaux copeaux.

Étude hydraulique. Il est recommandé d'effectuer des essais de traçage à l'été 2013 sur les quatre filtres réactifs pour établir le comportement hydraulique de chaque filtre réactif. La comparaison des résultats de traçage 2012 et 2013 du filtre réactif Polytechnique pourrait assurer le bon fonctionnement du filtre réactif dans le temps. La fréquence d'échantillonnage des essais de traçage à un échantillon aux 6 heures en 2012 pourrait être diminuée à un échantillon aux 12 heures en 2013. La charge de travail serait diminuée et la quantité de résultats serait encore largement suffisante pour interprétation. La quantité de traceur injecté devrait être doublée afin d'obtenir des concentrations plus élevées à la sortie des filtres réactifs et une incertitude relative plus faible sur les valeurs mesurées. Pour le filtre réactif IRBV, il serait intéressant de vérifier l'effet du réseau racinaire sur l'écoulement. Un profil d'écoulement de l'effluent du filtre réactif IRBV pourrait être tracé en installant un débitmètre à auget basculant dans le puits d'échantillonnage #12. Le profil pourrait être établi au début et à la fin de la saison opérationnelle du filtre réactif pour évaluer l'effet de la croissance des plantes sur le profil d'écoulement.

Suivi technique. Au démarrage, le débit d'alimentation de chaque filtre réactif devrait être réglé à $0,5 \text{ m}^3/\text{j}$. À la fin du mois de septembre, selon la quantité d'eau dans le BEP et les précipitations prévues, le débit devrait être ajusté pour écouler toute l'eau fortifiée et l'eau du BEP avant l'hivernage du système. Il est recommandé de diminuer le débit de la soufflante de la zone aérée du filtre réactif Polytechnique à $0,6 \text{ m}^3/\text{h}$. Les installations devraient être inspectées chaque semaine durant le fonctionnement du système afin de déceler tout bris ou mal fonctionnement. Le désherbage de la zone aérée plantée est recommandé sur une base mensuelle pour favoriser la croissance des roseaux. La réserve en eaux du BEP devrait être vérifiée au moins une fois par semaine pour éviter une interruption d'alimentation en eau pour les plantes et les essais de traçage, s'il y a lieu. Un marquage de niveau devrait être ajouté dans le BEP correspondant à 14 m^3 (7 jours d'autonomie). Si le niveau baisse sous la marque et que les prévisions météorologiques de la prochaine semaine n'annoncent pas de pluie importante, il est recommandé

d'ajouter de l'eau propre au BEP. Enfin, un échéancier des activités effectuées sur système durant la durée du projet devrait être tenu à jour (Voir Annexe A).

Suivi environnemental. Pour l'été 2013, des suivis environnementaux sont recommandés mensuellement débutants 4 semaines suivant le démarrage du système. Pour contrôler les coûts d'analyses en PCDD/F, ceux-ci peuvent être échantillonnés chaque mois, mais analysés aux deux mois seulement. Les échantillons en PCDD/F se conservent 90 jours. Selon les résultats obtenus en PCDD/F pour un certain mois, il est possible d'analyser les échantillons du mois précédent. L'affluent des filtres réactifs (point #2) devrait être analysé en PCDD/F à chaque mois pour tracer un profil de charge alimentée en PCDD/F dans le temps pour une saison complète d'opération du système.

La limite de détection des analyses en PCDD/F devrait être diminuée pour quantifier la performance du filtre réactif et potentiellement vérifier l'atteinte de la cible de rejet. La limite de détection en PCDD/F pourrait être diminuée en augmentant le volume d'échantillon à 100 litres pour les analyses en PCDD/F. Aussi, les PCDD/F faiblement chlorés (mono-, di- et tri-), le substrat de la zone anaérobie et les plantes de la zone aérée devraient être analysés pour approfondir la compréhension du devenir des contaminants. Enfin, d'autres suivis devraient être entrepris pour évaluer la biodégradation et l'adsorption des contaminants ainsi que la longévité des filtres.

Période d'opération du système sur site. La possibilité d'opérer le système en continu durant l'hiver devrait être considérée. Il semble que le puits de pompage du cabanon #1 ne gèle pas. Le cabanon #2 pourrait être chauffé et toutes les conduites du système pourraient être installées assez profondément dans le sol pour éviter leur gel. La prolongation de la période d'opération du système permettrait de traiter la partie liquide ou fondue des précipitations hivernales et d'éviter un potentiel trop plein du BEP durant la période de dégel. Si l'opération du système durant l'hiver n'est pas possible et que la capacité du BEP semble insuffisante pour contenir les précipitations durant la période non opérationnelle du système (décembre à fin avril), il est recommandé d'augmenter la hauteur du rebord du BEP pour augmenter sa capacité.

RECOMMANDATIONS POUR ESSAIS COMPLÉMENTAIRES

La phase 1 des essais en cuvette sur la déchloration des PCDD/F par le FZV au LGE a montré le potentiel du FZV pour la déchloration des PCDD/F fortement chlorés. Il est recommandé de procéder à la phase 2 des essais en cuvette pour compléter le plan expérimental Box-Behnken serait intéressant d'effectuer des essais en variant le temps de rétention pour confirmer la cinétique de pseudo-premier ordre d'enlèvement des PCDD/F. Le marquage au carbone 14 de certains congénères de PCDD/F permettrait de vérifier les phénomènes d'enlèvement.

La composition et la caractérisation au microscope de la matrice solide de FZV utilisée pour les essais en cuvette devraient être analysées en PCDD/F avant et après les essais en cuvette pour vérifier l'adsorption des PCDD/F aux particules de FZV. La microscopie optique serait peut-être suffisante puisque les particules ont un diamètre moyen de 25 μm . Il est recommandé de caractériser la structure et la cristallinité du FZV par diffractométrie de rayons X et de mesurer la surface spécifique du FZV par BET.

D'autres matériaux résidus de scories d'aciérie pourraient faire l'objet d'essais en cuvette au LGE pour évaluer leur potentiel de déchloration des PCDD/F et comparer avec le matériau utilisé présentement dans les filtres réactifs.

La capacité de recyclage du FZV devrait être testée pour vérifier la stabilité de l'adsorption des contaminants sur les particules de FZV. Des essais sur l'adsorption des PCDD/F sur la tourbe, le FZV et le charbon activé devraient aussi être réalisés pour caractériser le phénomène d'adsorption. Ces essais permettraient de favoriser la mise à l'échelle du filtre réactif pilote.

RÉFÉRENCES

- Adriaens, P., Chang, P. R., & Barkovskii, A. L. (1996). Dechlorination of PCDD/F by organic and inorganic electron transfer molecules in reduced environments. *Chemosphere*, 32(3), 433-441.
- Ahn, Y.-B., Häggblom, M. M., & Fennell, D. E. (2005). Co-amendment with halogenated compounds enhances anaerobic microbial dechlorination of 1,2,3,4-tetrachlorodibenzo-p-dioxin and 1,2,3,4-tetrachlorodibenzofuran in estuarine sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24(11), 2775-2784.
- Altarawneh, M., Dlugogorski, B. Z., Kennedy, E. M., & Mackie, J. C. (2009). Mechanisms for formation, chlorination, dechlorination and destruction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs). *Progress in Energy and Combustion Science*, 35(3), 245-274.
- Arnold, W. A., & Roberts, A. L. (1998). Pathways of Chlorinated Ethylene and Chlorinated Acetylene Reaction with Zn(0). *Environmental Science & Technology*, 32(19), 3017-3025.
- Arnold, W. A., & Roberts, A. L. (2000). Pathways and Kinetics of Chlorinated Ethylene and Chlorinated Acetylene Reaction with Fe(0) Particles. *Environmental Science & Technology*, 34(9), 1794-1805.
- Ascon-Cabrera, M., & Lebeault, J.-M. (1993). Selection of xenobiotic-degrading microorganisms in a biphasic aqueous-organic system. *Applied and Environmental Microbiology*, 59(6), 1717-1724.
- ASTM. (2000). Standard Specification for Chromated Copper Arsenate, D1625-71. US: ASTM.
- Barkovskii, A. L., & Adriaens, P. (1998). Impact of humic constituents on microbial dechlorination of polychlorinated dioxins. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17(6), 1013-1020.
- Benner, S. G., Blowes, D. W., & Molson, J. W. H. (2001). Modeling Preferential Flow in Reactive Barriers: Implications for Performance and Design. *Ground Water*, 39(3), 371-379.
- Birke, V., Mattik, J., Runne, D., Benning, H., & Zlatovic, D. (2006). Dechlorination of Recalcitrant Polychlorinated Contaminants Using Ball Milling. In V. Kolodkin & W. Ruck (Eds.), *Ecological Risks Associated with the Destruction of Chemical Weapons* (Vol. 4, pp. 111-127): Springer Netherlands.
- Bolzonella, D., Fatone, F., Pavan, P., & Cecchi, F. (2010). Poly-chlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzo-furans and dioxin-like poly-chlorinated biphenyls occurrence and removal in conventional and membrane activated sludge processes. *Bioresource Technology*, 101(24), 9445-9454.
- Braeckevelt, M., Mirschel, G., Wiessner, A., Rueckert, M., Reiche, N., Vogt, C., et al. (2008). Treatment of chlorobenzene-contaminated groundwater in a pilot-scale constructed wetland. *Ecological Engineering*, 33(1), 45-53.

- Bunge, M., Adrian, L., Kraus, A., Opel, M., Lorenz, W. G., Andreesen, J. R., et al. (2003). Reductive dehalogenation of chlorinated dioxins by an anaerobic bacterium. *Nature*, 421(6921), 357-360.
- Bunge, M., & Lechner, U. (2009). Anaerobic reductive dehalogenation of polychlorinated dioxins. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 84(3), 429-444.
- Campanella, B., Bock, C., & Schröder, P. (2002). Phytoremediation to increase the degradation of PCBs and PCDD/Fs. *Environmental Science and Pollution Research*, 9(1), 73-85.
- CEAEQ. (2008). *Détermination des composés phénoliques : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse après dérivation avec l'anhydride acétique*.
- CEAEQ. (2011a). *Détermination des anions : méthode par chromatographie ionique*.
- CEAEQ. (2011b). *Détermination des dibenzo-para-dioxines polychlorés et dibenzofuranes polychlorés: dosage par chromatographie en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse*.
- CEAEQ. (2012). *Détermination des métaux : méthode par spectrométrie de masse à source ionisante au plasma d'argon*.
- Chang, Y.-S. (2009). Rapid Dechlorination of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins by Nanosized and Bimetallic Zerovalent Iron *Environmental Applications of Nanoscale and Microscale Reactive Metal Particles* (Vol. 1027, pp. 89-115): American Chemical Society.
- Cheng, S.-F., & Wu, S.-C. (2000). The enhancement methods for the degradation of TCE by zero-valent metals. *Chemosphere*, 41(8), 1263-1270.
- Choi, J., Choi, W., & Mhin, B. J. (2004). Solvent-Specific Photolytic Behavior of Octachlorodibenzo-p-dioxin. *Environmental Science & Technology*, 38(7), 2082-2088.
- Choi, W., Hong, S. J., Chang, Y.-S., & Cho, Y. (2000). Photocatalytic Degradation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins on TiO₂ Film under UV or Solar Light Irradiation. *Environmental Science & Technology*, 34(22), 4810-4815.
- Clark II, C. J., Rao, P. S. C., & Annable, M. D. (2003). Degradation of perchloroethylene in cosolvent solutions by zero-valent iron. *Journal of Hazardous Materials*, 96(1), 65-78.
- Cole-Parmer. (2012). Cole-Parmer Laboratory Bormide Ion Electrode Instruction Manuel. Unpublished Instruction Manuel. Cole-Parmer.
- Communauté métropolitaine de Montréal. Règlement numéro 2008-47 sur l'assainissement des eaux (2009).
- DeVor, R., Carvalho-Knighton, K., Aitken, B., Maloney, P., Holland, E., Talalaj, L., et al. (2008). Dechlorination comparison of mono-substituted PCBs with Mg/Pd in different solvent systems. *Chemosphere*, 73(6), 896-900.
- Feng, J., & Lim, T.-T. (2005). Pathways and kinetics of carbon tetrachloride and chloroform reductions by nano-scale Fe and Fe/Ni particles: comparison with commercial micro-scale Fe and Zn. *Chemosphere*, 59(9), 1267-1277.
- Field, J. A., & Sierra-Alvarez, R. (2008). Microbial degradation of chlorinated dioxins. *Chemosphere*, 71(6), 1005-1018.

- Fogler, H. S. (2006). Distribution of Residence Times for Chemical Reactors *Elements of Chemical Reaction Engineering* (4 ed.): Prentice-Hall International Inc., New Jersey.
- Freeman, H. M., & Harris, E. F. (1995). Chemical Dehalogenation Treatment: APEG Treatment. In H. M. Freeman & E. F. Harris (Eds.), *Hazardous Waste Remediation - Innovative Treatment Technologies* (pp. 243-248). Lancaster: Technomic publishing company inc.
- Gavaskar, A. R., Sass, B. M., & Drescher, E. (1998). Enhancing the Reactivity of Permeable Barrier Media. In G. B. Wickramanayake & R. E. Hinchee (Eds.), *Designing and applying treatment technologies: Remediation of chlorinated and recalcitrant compounds*. Columbus :: Battelle Press.
- Geiger, C. L., Carvalho-Knighton, K., Novaes-Card, S., Maloney, P., & DeVor, R. (2009). A Review of Environmental Applications of Nanoscale and Microscale Reactive Metal Particles *Environmental Applications of Nanoscale and Microscale Reactive Metal Particles* (Vol. 1027, pp. 1-20): American Chemical Society.
- Gillham, R. W., & O'Hannesin, S. F. (1994). Enhanced Degradation of Halogenated Aliphatics by Zero-Valent Iron. [10.1111/j.1745-6584.1994.tb00935.x]. *Ground Water*, 32(6), 958-967.
- Gouvernement du Québec. (2002a). *Critères de qualité d'eau de surface*. Retrieved from http://www.mddep.gouv.qc.ca/eau/criteres_eau/index.asp.
- Gouvernement du Québec. (2002b). *Guide pour l'étude des technologies conventionnelles du traitement des eaux usées d'origine domestique*.
- Gouvernement du Québec. Règlement sur les fabriques de pâtes et papiers (2013a).
- Gouvernement du Québec. Règlement sur les matières dangereuses (2013b).
- Gruden, C. L., Fu, Q. S., Barkovskii, A. L., Albrecht, I. D., Lynam, M. M., & Adriaens, P. (2004). Dechlorination of Sediment Dioxins: Catalysts, Mechanisms, and Implications for Remedial Strategies and Dioxin Cycling Dehalogenation. In M. M. Häggblom & I. D. Bossert (Eds.), (pp. 347-372): Springer US.
- Hagenmaier, H., Brunner, H., Haag, R., & Kraft, M. (1987). Copper-catalyzed dechlorination/hydrogenation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans, and other chlorinated aromatic compounds. *Environmental Science & Technology*, 21(11), 1085-1088.
- Hara, J., Ito, H., Suto, K., Inoue, C., & Chida, T. (2005). Kinetics of trichloroethene dechlorination with iron powder. *Water Research*, 39(6), 1165-1173.
- Harjanto, S., Kasai, E., & Nakamura, T. (2000). Remediation technologies of ash and soil contaminated by dioxins and relating hazardous compounds. *ISIJ international*, 40(3), 211-299.
- Helling, C. S., Isensee, A. R., Woolson, E. A., Ensor, P. D. J., Jones, G. E., Plimmer, J. R., et al. (1973). Chlorodioxins in Pesticides, Soils, and Plants. *Journal of Environmental Quality*, 2(2), 171-178.
- Hou, M., Wan, H., Zhou, Q., Liu, X., Luo, W., & Fan, Y. (2009). The Dechlorination of Pentachlorophenol by Zerovalent Iron in Presence of Carboxylic Acids. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 82(2), 137-144.

- Hutzinger, O., & Fiedler, H. (2003). The handbook of environmental chemistry *Anthropogenic compounds : persistent organic pollutants* (Vol. 3). Berlin; Heidelberg; New York: Springer.
- Imfeld, G., Braeckevelt, M., Kuschik, P., & Richnow, H. H. (2009). Monitoring and assessing processes of organic chemicals removal in constructed wetlands. *Chemosphere*, 74(3), 349-362.
- Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques. (2006). Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. In Ministère de l'écologie et du développement durable (Ed.) (pp. 1-82). France: INERIS.
- Interstate Technology & Regulatory Council. (2011). Permeable Reactive Barrier - Technology Update. Interstate Technology & Regulatory Council.
- Isosaari, P., Tuhkanen, T., & Vartiainen, T. (2001). Use of Olive Oil for Soil Extraction and Ultraviolet Degradation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans. *Environmental Science & Technology*, 35(6), 1259-1265.
- Jonsson, S., Lind, H., Lundstedt, S., Haglund, P., & Tysklind, M. (2010). Dioxin removal from contaminated soils by ethanol washing. *Journal of Hazardous Materials*, 179(1-3), 393-399.
- Kao, C. M., & Wu, M. J. (2000). Enhanced TCDD degradation by Fenton's reagent preoxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 74(3), 197-211.
- Kasai, E., Harjanto, S., Terui, T., Nakamura, T., & Waseda, Y. (2000). Thermal remediation of PCDD/Fs contaminated soil by zone combustion process. *Chemosphere*, 41(6), 857-864.
- Katayama, A., Bhula, R., Burns, G. R., Carazo, E., Felsot, A., Hamilton, D., et al. (2010). Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. In D. M. Whitacre (Ed.), *Bioavailability of Xenobiotics in the Soil Environment* (Vol. 203, pp. 1-86): Springer New York.
- Katsumata, H., Kaneco, S., Suzuki, T., Ohta, K., & Yobiko, Y. (2006). Degradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins in aqueous solution by Fe(II)/H₂O₂/UV system. *Chemosphere*, 63(4), 592-599.
- Kieatiwong, S., Nguyen, L. V., Hebert, V. R., Hackett, M., Miller, G. C., Miille, M. J., et al. (1990). Photolysis of chlorinated dioxins in organic solvents and on soils. *Environmental Science & Technology*, 24(10), 1575-1580.
- Kim, D.-H., Shin, M.-C., Choi, H.-D., Seo, C.-I., & Baek, K. (2008). Removal mechanisms of copper using steel-making slag: adsorption and precipitation. *Desalination*, 223(1-3), 283-289.
- Kim, J.-H., Tratnyek, P. G., & Chang, Y.-S. (2008). Rapid Dechlorination of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins by Bimetallic and Nanosized Zerovalent Iron. *Environmental Science & Technology*, 42(11), 4106-4112.
- Kim, S.-C., Yang, J., Ok, Y., Skousen, J., Kim, D.-G., & Joo, J.-H. (2010). Accelerated Metolachlor Degradation in Soil by Zerovalent Iron and Compost Amendments. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 84(4), 459-464.

- Kim, Y.-H., & Carraway, E. R. (2000). Dechlorination of Pentachlorophenol by Zero Valent Iron and Modified Zero Valent Irons. *Environmental Science & Technology*, 34(10), 2014-2017.
- Kluyev, N., Cheleptchikov, A., Brodsky, E., Soyfer, V., & Zhilnikov, V. (2002). Reductive dechlorination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins by zerovalent iron in subcritical water. *Chemosphere*, 46(9-10), 1293-1296.
- Konstantinov, A. D., Johnston, A. M., Cox, B. J., Petrulis, J. R., Orzechowski, M. T., Bunce, N. J., et al. (1999). Photolytic Method for Destruction of Dioxins in Liquid Laboratory Waste and Identification of the Photoproducts from 2,3,7,8-TCDD. *Environmental Science & Technology*, 34(1), 143-148.
- Krishnamurthy, S., & Brown, H. C. (1980). Selective reductions. 27. Reaction of alkyl halides with representative complex metal hydrides and metal hydrides. Comparison of various hydride reducing agents. *The Journal of Organic Chemistry*, 45(5), 849-856.
- Kulkarni, P. S., Crespo, J. G., & Afonso, C. A. M. (2008). Dioxins sources and current remediation technologies - A review. *Environment International*, 34(1), 139-153.
- Laine, M. M., Männistö, M. K., Salkinoja-Salonen, M. S., & Puhakka, J. A. (2004). Chlorinated Organic Contaminants from Mechanical Wood Processing and Their Bioremediation. In M. M. Häggblom & I. D. Bossert (Eds.), *Dehalogenation* (pp. 421-442): Springer US.
- Liu, P.-Y., Zheng, M.-H., & Xu, X.-B. (2002). Phototransformation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins from photolysis of pentachlorophenol on soils surface. *Chemosphere*, 46(8), 1191-1193.
- Lowry, G. V., & Johnson, K. M. (2004). Congener-Specific Dechlorination of Dissolved PCBs by Microscale and Nanoscale Zerovalent Iron in a Water/Methanol Solution. *Environmental Science & Technology*, 38(19), 5208-5216.
- Lundin, L., & Marklund, S. (2005). Thermal Degradation of PCDD/F in Municipal Solid Waste Ashes in Sealed Glass Ampoules. *Environmental Science & Technology*, 39(10), 3872-3877.
- Ma, C., & Wu, Y. (2008). Dechlorination of perchloroethylene using zero-valent metal and microbial community. *Environmental Geology*, 55(1), 47-54.
- Marchand, L., Mench, M., Jacob, D. L., & Otte, M. L. (2010). Metal and metalloid removal in constructed wetlands, with emphasis on the importance of plants and standardized measurements: A review. *Environmental Pollution*, 158(12), 3447-3461.
- Matheson, L. J., & Tratnyek, P. G. (1994). Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal. *Environmental Science & Technology*, 28(12), 2045-2053.
- McKay, G. (2002). Dioxin characterisation, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration: review. *Chemical Engineering Journal*, 86(3), 343-368.
- McPeters, A. L., & Overcash, M. R. (1993). Demonstration of photodegradation by sunlight of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in 6 cm soil columns. *Chemosphere*, 27(7), 1221-1234.

- Meng, Y.-f., Guan, B.-h., Wu, Z.-b., & Wang, D.-h. (2006). Enhanced degradation of carbon tetrachloride by surfactant-modified zero-valent iron*. *Journal of Zhejiang University Science*, 7(9), 702-707.
- Mitoma, Y., Uda, T., Egashira, N., Simion, C., Tashiro, H., Tashiro, M., et al. (2004). Approach to Highly Efficient Dechlorination of PCDDs, PCDFs, and Coplanar PCBs Using Metallic Calcium in Ethanol under Atmospheric Pressure at Room Temperature. *Environmental Science & Technology*, 38(4), 1216-1220.
- Mori, T. M., & Kondo, R. K. (2002). Oxidation of dibenzo-p-dioxin, dibenzofuran, biphenyl, and diphenyl ether by the white-rot fungus *Phlebia lindtneri*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 60(1), 200-205.
- Noubactep, C. (2010). The suitability of metallic iron for environmental remediation. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 29(3), 286-291.
- OMS. (2005). The International Programme on Chemical Safety (IPCS), *Food Safety*: OMS.
- OTAN - CDSM. (1989). *Pilot Study on Internal Information Exchange on Dioxins and Related Compounds. International Equivalency Factor (I-TEF). Method of Risk Assessment for Complex Mixture of Dioxins and Related Compounds*.
- Pest Management Regulatory Agency. (2005). Fiche technique sur le bois traité à l'arséniate de cuivre chormaté (ACC). In Health Canada (Ed.) (pp. 12). Ottawa: Gouvernement du Canada.
- Ritter, K., Odziemkowski, M. S., & Gillham, R. W. (2002). An in situ study of the role of surface films on granular iron in the permeable iron wall technology. *Journal of Contaminant Hydrology*, 55(1-2), 87-111.
- Roberts, A. L., Totten, L. A., Arnold, W. A., Burris, D. R., & Campbell, T. J. (1996). Reductive Elimination of Chlorinated Ethylenes by Zero-Valent Metals. *Environmental Science & Technology*, 30(8), 2654-2659.
- Schechter, A. (1994). *Dioxins and Health*: Plenum Press.
- Schrick, B., Blough, J. L., Jones, A. D., & Mallouk, T. E. (2002). Hydrodechlorination of Trichloroethylene to Hydrocarbons Using Bimetallic Nickel,àIron Nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 14(12), 5140-5147.
- Shih, Y.-h., Chen, Y.-C., Chen, M.-y., Tai, Y.-t., & Tso, C.-P. (2009). Dechlorination of hexachlorobenzene by using nanoscale Fe and nanoscale Pd/Fe bimetallic particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 332(2-3), 84-89.
- Smith, E., Gordon, R., Madani, A., & Stratton, G. (2005). cold climate hydrological flow characteristics of constructed wetlands. *Canadian Biosystems Engineering*, 47(1), 1-7.
- Stanmore, B. R. (2004). The formation of dioxins in combustion systems. *Combustion and Flame*, 136(3), 398-427.
- Su, C., & Puls, R. W. (1999). Kinetics of Trichloroethene Reduction by Zerovalent Iron and Tin: Pretreatment Effect, Apparent Activation Energy, and Intermediate Products. *Environmental Science & Technology*, 33(1), 163-168.

- Sudell, G., Selvakumar, A., & Wolf, G. (1992). *Contaminants and remediation options at wood preserving sites*. Retrieved from <http://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockkey=30002OK5.txt>.
- Takada, S., Nakamura, M., Matsueda, T., Kondo, R., & Sakai, K. (1996). Degradation of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans by the White Rot Fungus *Phanerochaete sordida* YK-624. *Applied and Environmental Microbiology*, 62(12), 4323-4328.
- The Interstate Technology & Regulatory Council. (2003). *Technical and Regulatory Guidance Document for Constructed Treatment Wetlands*.
- Ukisu, Y., & Miyadera, T. (2003). Hydrogen-transfer hydrodechlorination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans catalyzed by supported palladium catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 40(2), 141-149.
- Villemur, R., Déziel, E., Benachenhout, A., Marcoux, J., Gauthier, E., Lépine, F., et al. (2000). Two-Liquid-Phase Slurry Bioreactors To Enhance the Degradation of High-Molecular-Weight Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil. [10.1021/bp000118j]. *Biotechnology Progress*, 16(6), 966-972.
- Wang, C.-B., & Zhang, W.-x. (1997). Synthesizing Nanoscale Iron Particles for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCBs. *Environmental Science & Technology*, 31(7), 2154-2156.
- Wang, Z., Huang, W., Fennell, D. E., & Peng, P. a. (2008). Kinetics of reductive dechlorination of 1,2,3,4-TCDD in the presence of zero-valent zinc. *Chemosphere*, 71(2), 360-368.
- Ware, G. W., Albert, L. A., Bro-Rasmussen, F., Crosby, D. G., Voogt, P., Frehse, H., et al. (2003). Disposal and Degradation of Pesticide Waste *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* (Vol. 177, pp. 123-200): Springer New York.
- Wu, C.-H., Chang-Chien, G.-P., & Lee, W.-S. (2004). Photodegradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins: comparison of photocatalysts. *Journal of Hazardous Materials*, 114(1-3), 191-197.
- Xia, C., Xu, J., Wu, W., Luo, Q., Chen, J., Zhang, Q., et al. (2003). Catalytic hydrodechlorination of 2,4,4-trichloro-2-hydroxydiphenylether under mild conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 45(4), 281-292.
- Yak, H. K., Wenclawiak, B. W., Cheng, I. F., Doyle, J. G., & Wai, C. M. (1999). Reductive Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls by Zerovalent Iron in Subcritical Water. *Environmental Science & Technology*, 33(8), 1307-1310.
- Zhang, F., Chen, J., Zhang, H., Ni, Y., & Liang, X. (2007). The study on the dechlorination of OCDD with Pd/C catalyst in ethanol-water solution under mild conditions. *Chemosphere*, 68(9), 1716-1722.
- Zhang, F., Chen, J., Zhang, H., Ni, Y., Zhang, Q., & Liang, X. (2008). Dechlorination of dioxins with Pd/C in ethanol-water solution under mild conditions. *Separation and Purification Technology*, 59(2), 164-168.
- Zhang, W.-X., & Elliott, D. W. (2006). Applications of iron nanoparticles for groundwater remediation. [10.1002/rem.20078]. *Remediation Journal*, 16(2), 7-21.

- Zhang, W.-X., Wang, C.-B., & Lien, H.-L. (1998). Treatment of chlorinated organic contaminants with nanoscale bimetallic particles. *Catalysis Today*, 40(4), 387-395.
- Zheng, M., Liu, P., Bao, Z., & Xu, X. (1999). Aspects of formation and degradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. *Chinese Science Bulletin*, 44(14), 1249-1257.
- Zheng, T., Zhan, J., He, J., Day, C., Lu, Y., McPherson, G. L., et al. (2008). Reactivity Characteristics of Nanoscale Zerovalent Iron-Silica Composites for Trichloroethylene Remediation. *Environmental Science & Technology*, 42(12), 4494-4499.

ANNEXE A – ÉCHÉANCIER DES ACTIVITÉS SUR SITE

Tableau A.1 : Échéancier du projet 2011-2013

Date	Activités
Juil-Août 2011	Début de la revue de littérature Analyse des résultats des essais de laboratoire chez HG Environnement
Automne 2011	Fin des travaux de la phase #3
12-04-23	Alimentation des filtres réactifs B, C, D à 0,5 m ³ /j
12-05-03	Plantation de la zone aérée du filtre réactif Polytechnique et de deux mini-filtres de l'IRBV par l'IRBV
12-05-18	Début de l'alimentation du filtre réactif A à 0,5 m ³ /j
12-05-22	Plantation des deux derniers mini-filtres de l'IRBV par l'IRBV
12-05-31	Échantillonnage de l'affluent brut (Réservoir d'alimentation du cabanon 1) par Zakariae Anjab de chez HG Environnement
12-06-14	Début du lot de macération #1 (6 x 1 m ³)
12-06-18	Début des deux essais de traçage (injection du traceur)
12-06-22	Réduction du débit de la soufflante du filtre réactif Polytechnique par Maxime Chartrand (HG Environnement) à 6 m ³ /h
12-07-24	Fin du lot de macération #1 Début du lot de macération #2
12-07-27	Échantillonnage de l'eau du lot de macération #1
12-08-24	Fin des essais de traçage Début d'alimentation en eau fortifiée
12-08-29	1 ^{ère} campagne du programme mensuel d'échantillonnage effectué par LVM
12-09-28	Rapport d'étape (Septembre 2012)
12-10-11	2 ^e campagne du programme mensuel d'échantillonnage effectué par LVM
12-10-22	Augmentation du débit dans les filtres réactifs de 0,5 m ³ /j à 1 m ³ /j
12-11-8	3 ^e campagne du programme mensuel d'échantillonnage effectué par LVM
12-12-03	Fin du lot de macération #2 Échantillonnage du lot de macération #2 par Sarah Sanche
12-12-05	Hivernage des filtres réactifs A, C et D

Tableau A.1 : Échéancier du projet 2011-2013 (suite)

Date	Activités
12-12-11	Début de la phase 1 des essais sur le FZV au LGE
12-12-15	Rapport d'étape (Décembre 2012)
12-12-19	Fin de la phase 1 des essais sur le FZV au LGE
13-04-17	Réunion pré-démarrage du système (Yves Comeau, Jacques Brisson, Chantale Gaudreault, François Aubre, Zakariae Anjab, Julie Vincent, Sarah Sanche, Emmanuelle Demers, Vanessa Gamiette)
Avril 2013	Alimentation des filtres réactifs à 0,5 m ³ /j
13-05-01	Dépôt de l'article scientifique Dépôt initial du mémoire
13-06-01	Rapport d'étape (Juin 2013)
13-08-19	Présentation du mémoire

ANNEXE B – PLAN DU SITE

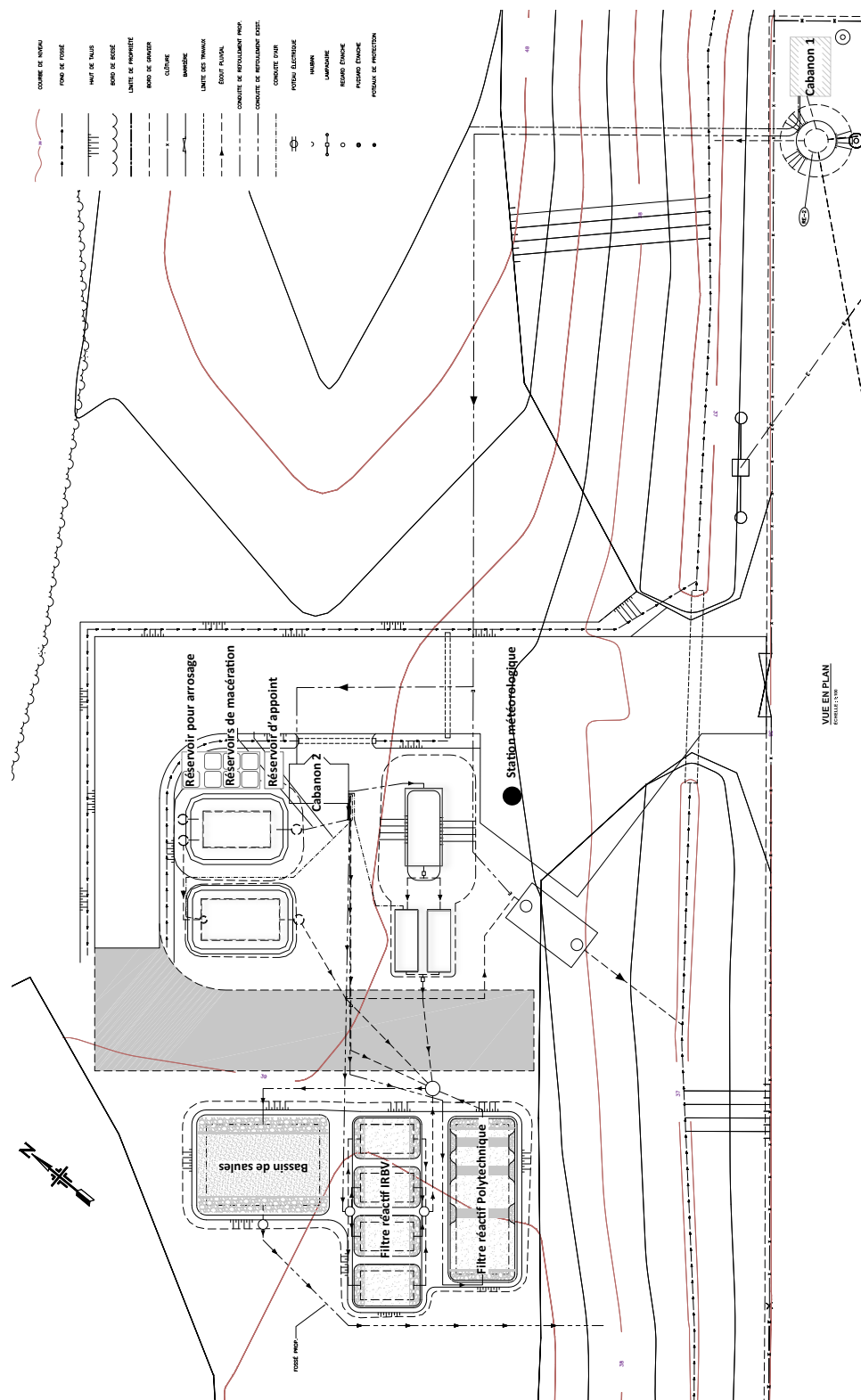


Figure B-1: Plan du site

ANNEXE C – CARACTÉRISATION DU FZV


AGAT Laboratoires

Certificat d'analyse
N° BON DE TRAVAIL: 11M494911
N° DE PROJET: 1491290

 9770 ROUTE TRANSCANADIENNE
 ST. LAURENT, QUEBEC
 CANADA H4S 1V9
 TEL (514)337-1000
 FAX (514)333-3046
<http://www.agatlabs.com>
NOM DU CLIENT: HG ENVIRONNEMENT
À L'ATTENTION DE: Zakariae Anjab
PRÉLEVÉ PAR: Zakariae Anjab
LIEU DE PRÉLÈVEMENT:

Balayage métaux totaux LIXIVIATION				
DATE DE RÉCEPTION: 2011-05-20			DATE DU RAPPORT: 2011-06-01	
		DESCRIPTION D'ÉCHANTILLON:	FZV	
		MATRICE:	Solide	
		DATE D'ÉCHANTILLONNAGE:	2011-05-11	
Paramètre	Unités	C / N	LDR	2418000
Aluminium	ug/L		5000	<5000
Antimoine	ug/L		50	<50
Argent	ug/L		20	<20
Arsenic	ug/L		20	<20
Baryum	ug/L		1000	<1000
Bismuth	ug/L		100	<100
Bore	ug/L		5000	<5000
Béryllium	ug/L		500	<500
Cadmium	ug/L		10	27
Calcium	ug/L		10000	<10000
Chrome	ug/L		10	<10
Cobalt	ug/L		100	368
Cuivre	ug/L		100	<100
Étain	ug/L		500	<500
Fer	ug/L		5000	1030000
Magnésium	ug/L		10000	<10000
Manganèse	ug/L		500	36500
Molybdène	ug/L		500	<500
Nickel	ug/L		10	6460
Plomb	ug/L		50	78
Potassium	ug/L		1000	<1000
Sélénium	ug/L		20	<20
Sodium	ug/L		5000	1260000
Thallium	ug/L		1000	<1000
Titane	ug/L		100	<100
Vanadium	ug/L		500	<500
Zinc	ug/L		100	<100

Certifié par:

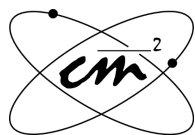
La procédure des Laboratoires AGAT concernant les signatures et les signataires se conforme strictement aux exigences d'accréditation ISO 17025:2005 comme le requiert, lorsque applicable, CALA, CCN et MDDEP. Toutes les signatures sur les certificats d'AGAT sont protégées par des mots de passe et les signataires rencontrent les exigences des domaines d'accréditation ainsi que les exigences régionales approuvées par CALA, CCN et MDDEP.

AGAT CERTIFICAT D'ANALYSE

Cette version remplace et annule toute version, le cas échéant. Ce document ne doit pas être reproduit, sinon en entier, sans l'autorisation écrite du laboratoire. Les résultats ne se rapportent qu'aux échantillons soumis pour analyse

Page 2 de 6

Figure C-1 : Composition du fer zéro valent

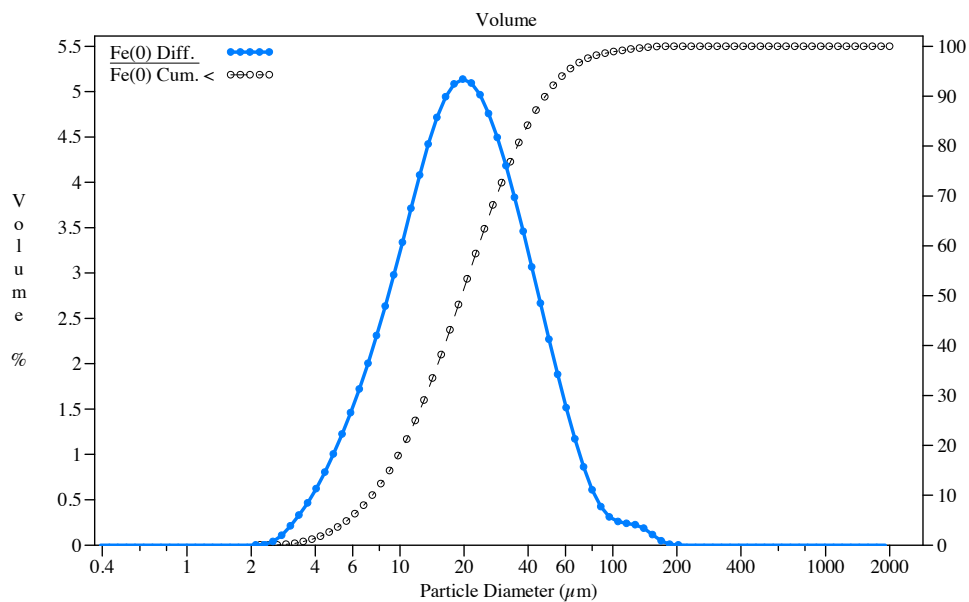


COULTER® LS Particle Size Analyzer

27 Feb 2013

IN ACCORDANCE WITH NORM ASTM B822-10

File name: Fe(0)
 Sample ID: Fe0
 Run number: 1 Operator: Jean-Philippe
 Comments: n(methanol) = 1.326, n(Fe) = 2.63
 Optical model: Fraunhofer Ti-6Al-4V(n=2,63).rfz
 LS 200 Small Volume Module
 Start time: 10:10 27 Feb 2013 Run length: 60 seconds
 Obscuration: 10%
 Fluid: Methanol
 Software: 3.01 Firmware: 2.02 0



Volume Statistics (Arithmetic)

Fe(0)

Calculations from 0.375 μm to 2000 μm

Volume:	100%			
Mean:	24.86 μm	S.D.:	19.71 μm	
Median:	19.50 μm	Variance:	388.5 μm^2	
Mean/Median Ratio:	1.275	C.V.:	79.3%	
d ₁₀ :	7.420 μm			
d ₅₀ :	19.50 μm			
d ₉₀ :	48.19 μm			
% >	10	25	50	75
μm	48.19	31.71	19.50	11.84
				90
				7.420

Figure C-2 : Granulométrie du fer zéro valent

ANNEXE D – PLAN DU FILTRE RÉACTIF PILOTE POLYTECHNIQUE

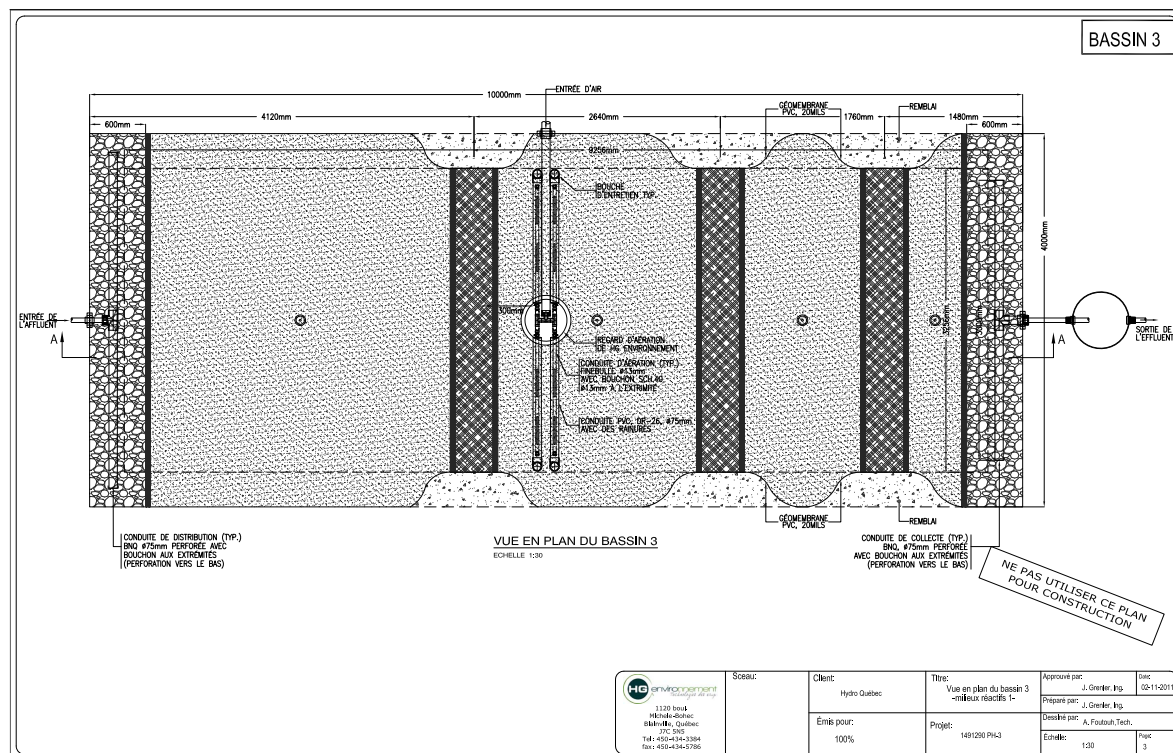


Figure D-1: Plan du filtre réactif pilote Polytechnique

ANNEXE E – PROTOCOLE DES ESSAIS DE TRAÇAGE

1. But expérimental

L'essai de traçage sur un filtre réactif permet de tracer la distribution du temps de rétention de l'eau dans le filtre et d'en déduire le temps de rétention moyen. Le temps de rétention moyen permet ensuite d'exprimer les taux de réaction observés et de mieux planifier les campagnes d'échantillonnage.

Le but de cette expérience est donc de déterminer le temps de rétention moyen dans les filtres réactifs pilotes de Polytechnique et d'une firme d'ingénierie installés sur site.

Le temps de rétention hydraulique des vides (TRH_v) du filtre réactif pilote Polytechnique est de 14 jours et le TRH_v du filtre réactif de la firme d'ingénierie est de 28 jours.

2. Objectifs

1. Déterminer la distribution du temps de rétention pour les filtres réactifs de :
 - a. Polytechnique
 - b. Firme d'ingénierie
2. Effectuer le bilan de masse sur le traceur
3. Déterminer le temps de rétention moyen des filtres réactifs de :
 - a. Polytechnique
 - b. Firme d'ingénierie

3. Matériel

Matériel pour échantillonnage (utilisé sur site) :

- 2 auto-échantillonneurs de 24 bouteilles non réfrigérés (ISCO 6712)
- 4 ensembles de 24 bouteilles de plastique de 1 Litre pour échantillonneurs ISCO 6712
- 2 rallonges électriques pour alimenter les échantillonneurs au cabanon 2
- 2 x 4 Litres d'une solution mère de KBr de 6,5 g/L
- Un réservoir d'injection (20 L) pouvant être relié aux conduites d'alimentation des pompes d'alimentation des filtres réactifs
 - o Un réservoir d'injection (20 L)

Matériel pour analyses (laboratoire) :

- Une électrode spécifique au bromure
- Une solution standard (mère) de 1000 mg/L Br^- préparée à partir de KBr
- 4 solutions standard (filles) de 1 mg/L; 10 mg/L; 100 mg/L; 1000 mg/L Br^- préparé à partir de la solution mère.
- Une solution ISA 5 M de NaNO_3
- Une électrode de pH
- Une plaque agitatrice et barreau magnétique.

4. Montage

Le montage à installer dans le cabanon #2 pour l'injection du traceur est présenté à la Figure E-1.

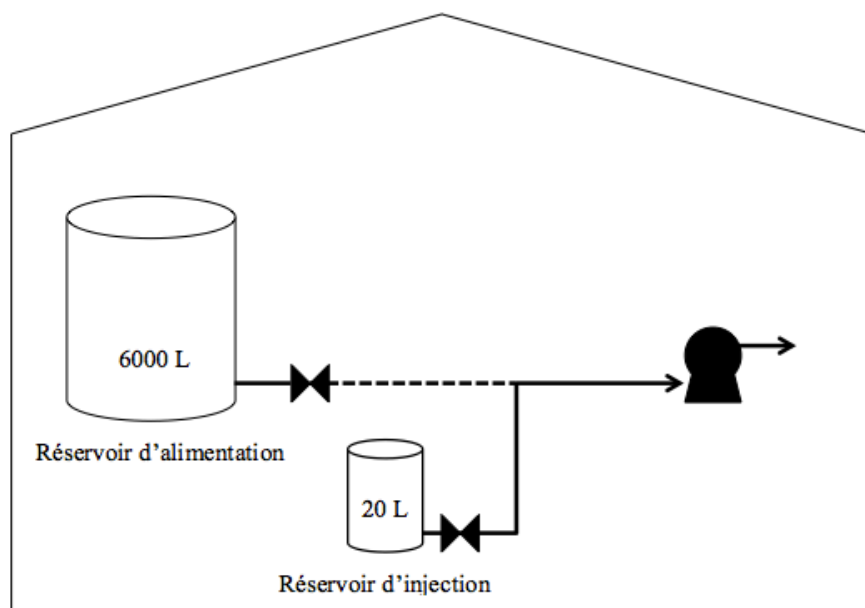


Figure E-1 : Schéma d'injection du traceur dans le cabanon 2

5. Méthodologie

Au Laboratoire :

1. Préparer 2 x 4 Litres d'une solution mère de KBr de 6,5 g/L. Br^- .
2. Vérifier le bon fonctionnement de l'électrode.
3. Préparer la courbe de calibration de l'électrode de bromure.

Sur site :

1. Installer les échantillonneurs à la sortie des filtres réactifs
 - a. Dans le puits d'effluent du filtre réactif, enlever le col de signe de la conduite d'effluent du filtre réactif.
 - b. Descendre la crépine d'échantillonnage dans la conduite d'effluent.
 - c. Fixer la crépine d'échantillonnage pour qu'elle soit tout juste submergée.
 - d. Remettre le couvercle sur le puits d'effluent du filtre réactif en prenant soin de ne pas bloquer la circulation dans le tuyau d'aspiration sous le poids du couvercle.
2. Programmer les 2 échantillonneurs :
 - a. Échantillons composés dans chaque bouteille : 4 échantillons de 250 ml à chaque 90 minutes pour un total de 1000 mL en 6 heures.
 - b. Échantillonner 24 bouteilles pour un cycle d'échantillonnage automatique de 6 jours.
3. Le traceur est injecté vers un filtre réactif à la fois si deux traçage sont effectués simultanément.
4. Verser 4 Litres de la solution mère à 6,5 g/L Br⁻ dans le réservoir d'injection.
5. Ajouter 4 Litres d'eau provenant du réservoir d'alimentation.
6. Entre deux cycles de pompage, fermer la vanne reliant le réservoir d'alimentation à la pompe et brancher la conduite d'alimentation au réservoir d'injection.
7. Prélever 8 Litres d'eau du réservoir d'alimentation dans une chaudière.
8. Alimenter la pompe par une prise de courant non-programmée
9. Attendre que le réservoir d'injection soit presque vide.
10. Verser d'un coup le 8 Litres d'eau prélevée du réservoir d'alimentation dans le réservoir d'injection (pour nettoyer le réservoir d'injection contenant le traceur et s'assurer que tout le traceur soit injecté au système.)
11. Lorsque le réservoir d'injection est vide, fermer la vanne reliant la pompe au réservoir d'injection et rebrancher la conduite au réservoir d'alimentation, ouvrir la vanne du réservoir d'alimentation
12. Rebrancher la pompe à la prise d'alimentation programmée.
13. Répéter étapes 4 à 12 pour tous les filtres réactifs à tracer.

14. Après le dernier échantillonnage du cycle de 6 jours, fermer les 24 bouteilles pleines de chaque échantillonneur automatique et les remplacer par 24 bouteilles vides, propres, pesées et identifiées.
15. Apporter les bouteilles pleines au laboratoire
16. Répéter les étapes 14 et 15 pour couvrir 2 fois le TRH_v théorique du filtre réactif.

Au Laboratoire :

Les étapes 17 à 20 doivent être effectuées en 5 jours. Le sixième jour, les bouteilles devront être vides et propres pour remplacer les bouteilles pleines des échantillonneurs automatiques au site.

17. Vérifier la sonde et refaire la courbe d'étalonnage si nécessaire
18. Pour chaque échantillon, mesurer 100 mL.
19. Ajouter 2 mL de solution ISA 5M $NaNO_3$.
20. Lire le potentiel qu'affiche l'électrode.

Rincer l'électrode entre chaque mesure.

ANNEXE F : DONNÉES DE TRAÇAGE 2012

Tableau F.1 : Données d'analyses en bromure (essais de traçage 2012)

Filtre réactif		Polytechnique			Firme d'ingénierie		
Date	Heure	Temps heure	Potentiel mV	[Br] mg/L	Temps heure	Potentiel mV	[Br] mg/L
12-06-18	14:30	0	188	0,38	0	198	0,09
	20:30	6	185	0,44			
12-06-19	02:30	12	186	0,42	12	199	0,09
	08:30	18	186	0,42			
	14:30	24	187	0,40	24	200	0,08
	20:30	30	188	0,38	30	200	0,08
12-06-20	02:30	36	187	0,40	36	200	0,08
	08:30	42	189	0,37			
	14:30	48	188	0,38			
	20:30	54	188	0,38	54	199	0,09
12-06-21	02:30	60	188	0,38	60	201	0,08
	08:30	66	188	0,38			
	14:30	72	189	0,37	78	199	0,09
	20:30	78	188	0,38			
12-06-22	02:30	84	186	0,42	84	200	0,08
	08:30	90	186	0,42	90	200	0,08
	14:30	96	167	0,61	96	188	0,22
	20:30	102	168	0,58	102	189	0,21
12-06-23	02:30	108	168	0,58	108	190	0,20
	08:30	114	168	0,58	114	190	0,20
	14:30	120	166	0,64	120	190	0,20
	20:30	126	165	0,67	126	191	0,19

Tableau F.1 : Données d'analyses en bromure (essais de traçage 2012) (suite)

Filtre réactif		Polytechnique			Firme d'ingénierie		
Date	Heure	Temps heure	Potentiel mV	[Br] mg/L	Temps heure	Potentiel mV	[Br] mg/L
12-06-24	02:30	132	164	0,70	132	191	0,19
	08:30	138	163	0,74	138	191	0,19
	14:30	144	161	0,81	144	192	0,19
	20:30	150	160	0,85	150	191	0,19
12-06-25	02:30	156	160	0,85	156	193	0,18
	08:30	162	157	0,98	162	193	0,18
	14:30	168	156	1,03	168	194	0,17
	20:30	174	155	1,08	174	193	0,18
12-06-26	02:30	180	154	1,13	180	194	0,17
	08:30	186	153	1,19	186	193	0,18
	14:30	192	152	1,24	192	194	0,17
	20:30	198	152	1,24	198	194	0,17
12-06-27	02:30	204	152	1,24	204	194	0,17
	08:30	210	152	1,24	210	195	0,16
	14:30	216	152	1,24	216	195	0,16
	20:30	222	152	1,24	222	194	0,17
12-06-28	02:30	228	152	1,24	228	195	0,16
	08:30	234	152	1,24	234	195	0,16
	14:30				240	161	0,36
	20:30	246	167	1,14	246	164	0,35
12-06-29	02:30	252	167	1,14			
	08:30	258	164	1,29			
	14:30	264	164	1,29			
	20:30	270	163	1,35	270	182	0,33

Tableau F.1 : Données d'analyses en bromure (essais de traçage 2012) (suite)

Filtre réactif		Polytechnique			Firme d'ingénierie		
Date	Heure	Temps heure	Potentiel mV	[Br] mg/L	Temps heure	Potentiel mV	[Br] mg/L
12-06-30	02:30	276	162	1,41	276	184	0,32
	08:30	282	163	1,35			
	14:30	288	161	1,48			
	20:30	294	161	1,48			
12-07-01	02:30	300	161	1,48	300	188	0,32
	08:30	306	161	1,48	306	188	0,32
	14:30	312	161	1,48	312	189	0,43
	20:30	318	161	1,48	318	190	0,41
12-07-02	02:30	324	161	1,48	324	190	0,41
	08:30	330	161	1,48	330	191	0,40
	14:30	336	161	1,48	336	191	0,40
	20:30	342	161	1,48	342	191	0,40
12-07-03	02:30	348	161	1,48	348	192	0,38
	08:30	354	161	1,48	354	191	0,40
	14:30	360	161	1,48	360	191	0,40
	20:30	366	162	1,41	366	192	0,38
12-07-04	02:30	372	161	1,48	372	192	0,38
	08:30	378	161	1,48	378	193	0,36
12-07-05	14:30				408	190	0,41
	20:30				414	188	0,45
12-07-06	02:30				420	189	0,43
	08:30				426	189	0,43
	14:30				432	190	0,41
	20:30				438	188	0,45

Tableau F.1 : Données d'analyses en bromure (essais de traçage 2012) (suite)

Filtre réactif		Polytechnique			Firme d'ingénierie		
Date	Heure	Temps heure	Potentiel mV	[Br] mg/L	Temps heure	Potentiel mV	[Br] mg/L
12-07-07	02:30				444	189	0,43
	08:30				450	189	0,43
	14:30				456	190	0,41
	20:30				462	189	0,43
12-07-08	02:30				468	190	0,41
	08:30				474	190	0,41
	14:30				480	191	0,40
	20:30				486	191	0,40
12-07-09	02:30				492	191	0,40
	08:30				498	191	0,40
	14:30				504	191	0,40
	20:30				510	192	0,38
12-07-10	02:30				516	190	0,41
	08:30				522	192	0,38
	14:30	528	150	1,33	528	189	0,00
	20:30	534	151	1,27	534	189	0,00
12-07-11	02:30	540	152	1,21	540	189	0,00
	08:30	546	153	1,15	546	189	0,00
12-07-12	14:30	576	156	1,00	576	189	0,00
	20:30	582	156	1,00	582	190	0,00
12-07-13	02:30	588	155	1,04	588	190	0,00
	08:30	594	156	1,00	594	190	0,00
12-07-14	14:30	624	154	1,10	624	189	0,00
	20:30	630	155	1,04	630	189	0,00

Tableau F.1 : Données d'analyses en bromure (essais de traçage 2012) (suite)

Filtre réactif		Polytechnique			Firme d'ingénierie		
Date	Heure	Temps heure	Potentiel mV	[Br] mg/L	Temps heure	Potentiel mV	[Br] mg/L
12-07-15	02:30	636	155	1,04	534	189	0,00
	08:30	642	155	1,04	540	189	0,00
	14:30				648	183	0,00
	20:30				654	186	0,00
12-07-16	02:30				660	186	0,00
	08:30				666	186	0,00
	14:30	672	164	0,60	672	185	0,22
	20:30	678	165	0,57	678	184	0,23
12-07-17	02:30	684	165	0,57	684	185	0,22
	08:30	690	163	0,63	690	188	0,19
	14:30	696	163	0,63	696	192	0,15
	20:30	702	162	0,66	702	194	0,14
12-07-18	02:30	708	162	0,66	708	194	0,14
	08:30	714	161	0,70	714	195	0,13
	14:30	720	161	0,70	720	195	0,13
	20:30	726	161	0,70	726	195	0,13
12-07-19	02:30	732	161	0,70	732	196	0,13
	08:30	738	161	0,70	738	192	0,15
	14:30	744	161	0,70	744	193	0,15
	20:30	750	162	0,66	750	193	0,15
12-07-20	02:30	756	161	0,70	756	193	0,15
	08:30	762	162	0,66	762	193	0,15
12-07-21	14:30	792	173	0,41	792	192	0,17
	20:30				798	195	0,14

Tableau F.1 : Données d'analyses en bromure (essais de traçage 2012) (suite)

Filtre réactif		Polytechnique			Firme d'ingénierie		
Date	Heure	Temps heure	Potentiel mV	[Br] mg/L	Temps heure	Potentiel mV	[Br] mg/L
12-07-22	02:30	804	172	0,43	804	195	0,14
	08:30				810	195	0,14
	14:30	816	170	0,47	816	196	0,14
	20:30				822	195	0,14
12-07-23	02:30	828	171	0,45	828	196	0,14
	08:30				834	196	0,14
	14:30	840	169	0,50	840	197	0,13
	20:30				846	197	0,13
12-07-24	02:30	852	173	0,41	852	197	0,13
	08:30				858	197	0,13
	14:30	864	172	0,43	864	197	0,13
	20:30				870	197	0,13
12-07-26	14:30	912	170	0,25	912	188	0,10
	20:30				918	189	0,09
12-07-27	02:30	924	171	0,24	924	190	0,09
	08:30				930	190	0,09
	14:30	936	170	0,25	936	191	0,09
	20:30				942	192	0,08
12-07-28	02:30	948	170	0,25	948	192	0,08
	08:30				954	193	0,08
	14:30	960	170	0,25	960	193	0,08
	20:30				966	193	0,08
12-07-29	02:30	972	169	0,27	972	194	0,07
	08:30				978	193	0,08
	14:30	984	170	0,25	984	194	0,07
	20:30				990	194	0,07

Tableau F.1 : Données d'analyses en bromure (essais de traçage 2012) (suite)

Filtre réactif		Polytechnique			Firme d'ingénierie		
Date	Heure	Temps heure	Potentiel mV	[Br] mg/L	Temps heure	Potentiel mV	[Br] mg/L
12-07-30	02:30	996	170	0,25	996	194	0,07
	08:30				1002	194	0,07
	14:30	1008	170	0,25	1008	193	0,08
	20:30				1014	194	0,07
12-07-31	02:30	1020	171	0,24	1020	193	0,08
	08:30				1026	193	0,08
	14:30	1032	170	0,25	1032	191	0,09
	20:30				1038	192	0,08
12-08-01	02:30	1044	171	0,24	1044	193	0,08
	08:30				1050	194	0,07
	14:30	1056	170	0,25	1056	194	0,13
12-08-02	02:30	1068	169	0,43	1068	196	0,12
	14:30	1080	168	0,45	1080	195	0,12
12-08-03	02:30	1092	168	0,45	1092	195	0,12
	14:30	1104	169	0,43	1104	196	0,12
12-08-04	02:30	1116	170	0,41	1116	195	0,12
	14:30	1128	169	0,43	1128	196	0,12
12-08-05	02:30	1140	171	0,39	1140	194	0,13
	14:30	1152	170	0,41	1152	196	0,12
12-08-06	02:30	1164	172	0,37	1164	196	0,12
	14:30	1176	171	0,39	1176	196	0,12
12-08-07	02:30	1188	169	0,43	1188	196	0,12
	14:30	1200	170	0,41	1200	195	0,12
12-08-08	02:30	1212	169	0,43	1212	196	0,12
	14:30	1224	169	0,43	1224	194	0,13

Tableau F.1 : Données d'analyses en bromure (essais de traçage 2012) (suite)

Filtre réactif		Polytechnique			Firme d'ingénierie		
Date	Heure	Temps heure	Potentiel mV	[Br] mg/L	Temps heure	Potentiel mV	[Br] mg/L
12-08-09	02:30	1236	169	0,43	1236	195	0,12
	14:30	1248	170	0,41	1248	193	0,14
12-08-10	02:30	1260	172	0,37	1260	193	0,14
	14:30	1272	172	0,37	1272	193	0,14
12-08-11	02:30	1284	169	0,43	1284	193	0,14
	14:30	1296	171	0,39	1296	193	0,14
12-08-12	02:30	1308	172	0,37	1308	194	0,13
	14:30	1320	173	0,35	1320	195	0,12
12-08-13	02:30	1332	172	0,37	1332	195	0,12
	14:30	1344	177	0,35	1344	191	0,18
12-08-14	02:30	1356	178	0,33	1356	190	0,19
	14:30	1368	179	0,32	1368	193	0,17
12-08-15	02:30	1380	179	0,32	1380	190	0,19
	14:30	1392	180	0,30	1392	187	0,22
12-08-16	02:30	1404	180	0,30	1404	192	0,18
	14:30	1416	179	0,32	1416	187	0,22
12-08-17	02:30	1428	179	0,32	1428	191	0,18
	14:30	1440	179	0,32	1440	186	0,23
12-08-18	02:30	1452	178	0,33	1452	191	0,18
	14:30	1464	178	0,33	1464	186	0,23
12-08-19	02:30	1476	178	0,33	1476	191	0,18
	14:30	1488	177	0,35	1488	188	0,21
12-08-20	02:30	1500	177	0,35	1500	191	0,18
	14:30	1512	177	0,35	1512	192	0,18

Tableau F.1 : Données d'analyses en bromure (essais de traçage 2012) (suite)

Filtre réactif		Polytechnique			Firme d'ingénierie		
Date	Heure	Temps	Potentiel	[Br]	Temps	Potentiel	[Br]
		heure	mV	mg/L	heure	mV	mg/L
12-08-21	02:30	1524	177	0,35	1524	191	0,18
	14:30	1536	179	0,32	1536	188	0,21
12-08-22	02:30	1548	178	0,33	1548	191	0,18
	14:30	1560	179	0,32	1560	189	0,20
12-08-23	02:30	1572	179	0,32	1572	192	0,18
	14:30	1584	179	0,32	1584	189	0,20
12-08-24	02:30	1596	178	0,33	1596	191	0,18

ANNEXE G – RÉSULTATS DES TROIS CAMPAGNES DE SUIVI 2012

Tableau G.1: Résultats de la campagne de suivi #1

Paramètres		Unités	Résultats analytiques										
			#8-9-10-										
Échantillon		#0	#1	DUP1	#2	#3	#4A	#4B	#7D	#7K	11	#12	#13
Date d'échantillonnage		12-09-06	12-08-29	12-08-29	12-08-29	12-08-29	12-08-29	12-08-29	12-08-29	12-08-29	12-08-29	12-08-29	12-09-06
HYDRO. PÉTROLIERS TOTAUX													
Hydrocarbures Pétroliers (C10-C50)	ug/L	360	1100	1100	110	470	-	-	180	<100	<100	180	<100
HUILES ET GRAISSES													
Huiles et graisses minérales	mg/L	<3	<3,0	<3,0	<3,0	<3,0	-	-	<3,0	<3,0	<3,0	<3,0	<3
Huiles et graisses totales	mg/L	<3	17	17	<3,0	5,5	-	-	<3,0	<3,0	<3,0	<3,0	<3
MÉTAUX													
Aluminium (Al)	mg/L	0,71	0,07	0,07	0,07	<0,04	<0,04	0,34	<0,04	<0,04	<0,04	0,24	<0,04
Antimoine (Sb)	mg/L	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Arsenic (As)	mg/L	1,1	1,5	1,6	0,83	0,18	0,09	<0,05	<0,05	<0,05	0,13	<0,05	<0,05
Baryum (Ba)	mg/L	0,03	0,04	0,05	0,02	0,07	0,03	0,12	0,05	0,06	0,13	0,05	0,14
Cadmium (Cd)	mg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Chrome (Cr)	mg/L	0,49	0,18	0,19	0,15	0,03	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	0,02	<0,01	<0,01
Cobalt (Co)	mg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cuivre (Cu)	mg/L	0,56	1,1	1,1	0,62	0,029	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	0,023	<0,009	<0,009
Plomb (Pb)	mg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Manganèse (Mn)	mg/L	0,19	0,19	0,2	0,21	0,89	<0,01	0,22	0,07	0,1	1,5	0,65	2,5
Molybdène (Mo)	mg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,15	0,06	0,03	0,01	<0,01
Nickel (Ni)	mg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,02	<0,01
Sélénium (Se)	mg/L	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Argent (Ag)	mg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Sodium (Na)	mg/L	8	22	22	5,7	14	18	18	4,8	8,1	4,6	11	10
Zinc (Zn)	mg/L	0,65	0,08	0,08	0,67	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
CONVENTIONNELS													
DCO	mg/L	440	790	780	530	1900	51	570	83	75	130	180	120
Fluorure (F)	mg/L	<0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	<0,1	0,2	0,2	0,6	0,2	0,2	0,1
Nitrate(N) et Nitrite(N)	mg/L	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	0,3	8,4	0,3	<0,2	<0,2	<0,2	0,8	<0,2
Nitrates (N-NO3-)	mg/L	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	8,4	0,3	<0,2	<0,2	<0,2	0,8	<0,2
Nitrites (N-NO2-)	mg/L	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	0,3	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
pH	pH	6,65	6,52	6,55	6,29	6,72	7,8	7,42	7,59	7,68	7,58	7,38	7,26
Chlorures (Cl)	mg/L	11	24	24	6,9	7,4	3,8	3	5,5	6,3	4,8	9,2	7,6
Sulfates (SO4)	mg/L	46	35	36	42	28	740	42	<5	<5	<5	190	8,3
Matières en suspension (MES)	mg/L	55	15	14	20	17	<2	13	3	3	22	38	7

Tableau G.1 : Résultats de la campagne de suivi #1 (suite)

Paramètres	Unités	Résultats analytiques											
Échantillon		#8-9-10-											
		#0	#1	DUP1	#2	#3	#4A	#4B	#7D	#7K	11	#12	#13
		12-09-	12-08-	12-08-	12-08-	12-08-	12-08-	12-08-	12-08-	12-08-		12-08-	12-09-
Date d'échantillonnage		06	29	29	29	29	29	29	29	29	12-08-29	29	06
PHÉNOLS													
2,4-Diméthylphénol	ug/L	<0,6	16	16	<0,6	<6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6
2,4-Dinitrophénol	ug/L	<10	<100	<100	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
2-Méthyl-4,6-dinitrophénol	ug/L	<10	<100	<100	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
4-Nitrophénol	ug/L	<1	<10	<10	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Phénol	ug/L	1,2	<6	<6	4	380	<0,6	6,3	1,6	6,2	11	6,3	<0,6
2-Chlorophénol	ug/L	<0,5	<5	<5	<0,5	<5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
3-Chlorophénol	ug/L	<0,5	<5	<5	2	<5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	3	<0,5	<0,5
4-Chlorophénol	ug/L	<0,4	<4	<4	<0,4	<4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
2,3-Dichlorophénol	ug/L	<0,5	<5	<5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
2,4 + 2,5-Dichlorophénol	ug/L	<0,6	<6	<6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6
2,6-Dichlorophénol	ug/L	<0,4	<4	<4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
3,4-Dichlorophénol	ug/L	<0,4	<4	<4	1,1	1,7	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
3,5-Dichlorophénol	ug/L	<0,4	<4	<4	1	3,5	<0,4	0,8	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
Pentachlorophénol	ug/L	96	4200	4300	45	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
2,3,4,6-Tétrachlorophénol	ug/L	4,9	280	270	3,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
2,3,5,6-Tétrachlorophénol	ug/L	1,1	44	43	1,1	1,3	0,9	0,4	0,5	<0,4	0,9	<0,4	<0,4
2,4,5-Trichlorophénol	ug/L	<0,4	<4	<4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
2,4,6-Trichlorophénol	ug/L	<0,4	<4	<4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
2,3,5-Trichlorophénol	ug/L	<0,4	<4	<4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
2,3,4-Trichlorophénol	ug/L	<0,4	<4	<4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
2,3,6-Trichlorophénol	ug/L	<0,4	<4	<4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
2,3,4,5-Tétrachlorophénol	ug/L	1,8	4	4	1	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
3,4,5-Trichlorophénol	ug/L	2,2	<4	<4	5,6	1,8	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
o-Crésol	ug/L	<1	<10	<10	<1	<10	<1	<1	1	<1	<1	<1	<1
p-Crésol	ug/L	7	<10	<10	55	5600	<1	270	5	18	71	69	7

Tableau G.1 : Résultats de la campagne de suivi #1 (suite)

Paramètres	Unités	Résultats analytiques											
		#8-9-10-											
Échantillon		#0	#1	DUP1	#2	#3	#4A	#4B	#7D	#7K	11	#12	#13
		12-09-	12-08-	12-08-	12-08-	12-08-	12-08-	12-08-	12-08-	12-08-		12-08-	12-09-
Date d'échantillonnage		06	29	29	29	29	29	29	29	29	12-08-29	29	06
DIOXINES													
2,3,7,8-Tetra CDD	pg/L	<22	<1,1	<2,0	9,4	0,51	-	-	<0,44	<0,54	<0,60	-	<0,87
1,2,3,7,8-Penta CDD	pg/L	370	17	14	140	4,4	-	-	<0,89	<0,58	0,72	-	<1,1
1,2,3,4,7,8-Hexa CDD	pg/L	860	41	37	170	6,4	-	-	<0,23	<0,34	1,1	-	<0,59
1,2,3,6,7,8-Hexa CDD	pg/L	2400	150	130	310	12	-	-	<0,17	<0,25	2,3	-	<0,43
1,2,3,7,8,9-Hexa CDD	pg/L	2400	130	110	450	19	-	-	<0,27	<0,31	4	-	<0,58
1,2,3,4,6,7,8-Hepta CDD	pg/L	67000	7000	5600	6000	250	-	-	3,1	<0,47	53	-	<1,1
OCDD	pg/L	420000	50000	42000	22000	1100	-	-	16	3	240	-	4,5
TCDD total	pg/L	<22	<1,1	<2,0	68	1,9	-	-	<0,44	<0,54	<0,60	-	<0,87
PeCDD total	pg/L	1400	33	30	830	28	-	-	<0,89	<0,58	2,9	-	<1,1
HxCDD total	pg/L	14000	810	720	3400	150	-	-	0,75	<0,29	23	-	<0,52
HpCDD total	pg/L	110000	12000	10000	11000	520	-	-	5,6	<0,25	94	-	<0,85
PCDD total	pg/L	550000	63000	53000	37000	1800	-	-	22	3	360	-	4,5
2,3,7,8-Tetra CDF	pg/L	<19	<1,0	<2,5	4,6	1,4	-	-	0,44	<0,40	<0,51	-	<0,81
1,2,3,7,8-Penta CDF	pg/L	68	<3,0	2,4	9,3	<0,47	-	-	<0,26	<0,21	<0,33	-	<0,55
2,3,4,7,8-Penta CDF	pg/L	<53	<3,1	3	12	<0,43	-	-	<0,27	<0,22	<0,35	-	<0,51
1,2,3,4,7,8-,Hexa CDF	pg/L	690	45	33	67	2,4	-	-	<0,24	<0,30	0,49	-	<0,66
1,2,3,6,7,8-Hexa CDF	pg/L	570	28	21	74	2,9	-	-	<0,19	<0,23	0,6	-	<0,57
2,3,4,6,7,8-Hexa CDF	pg/L	510	28	21	94	3,2	-	-	<0,24	<0,30	0,66	-	<0,72
1,2,3,7,8,9-Hexa CDF	pg/L	<34	<1,6	<1,9	<2,7	<0,26	-	-	<0,23	<0,29	<0,18	-	<0,70
1,2,3,4,6,7,8-Hepta CDF	pg/L	19000	1400	1200	1600	61	-	-	<0,74	<0,27	13	-	<0,95
1,2,3,4,7,8,9-Hepta CDF	pg/L	1100	100	86	69	2,3	-	-	<0,32	<0,33	0,74	-	<1,2
OCDF	pg/L	63000	5900	4700	3000	120	-	-	1,8	<0,59	24	-	1,2
TCDF total	pg/L	190	10	8,1	120	9	-	-	0,44	<0,40	<0,51	-	<0,81
PeCDF total	pg/L	3100	63	86	470	36	-	-	<0,27	<0,21	1,1	-	<0,53
HxCDF total	pg/L	22000	1400	1200	2400	110	-	-	<0,22	<0,28	15	-	<0,66
HpCDF total	pg/L	65000	5900	4900	4000	150	-	-	1	<0,30	30	-	<1,1
PCDF total	pg/L	150000	13000	11000	10000	430	-	-	3,2	ND	70	-	1,2

Tableau G.2: Résultats de la campagne de suivi #2

Paramètres	Unités	Résultats analytiques											
Échantillon		#3					#8-9-10-						
		#0	#1	#2	#3	RÉPÉTÉ	#4A	#4B	#7D	#7K	11	#12	#13
		12-10-	12-10-	12-10-	12-10-		12-10-	12-10-	12-10-	12-10-		12-10-	12-10-
Date d'échantillonnage		11	11	11	11	12-10-11	11	11	11	11	12-10-11	11	11
HYDRO. PÉTROLIERS TOTAUX													
Hydrocarbures Pétroliers													
(C10-C50)	ug/L	<100	450	250	-	-	-	-	-	-	-	<100	-
HUILES ET GRAISSES													
Huiles et graisses minérales	mg/L	<3,0	<3,0	<3,0	-	-	-	-	-	-	-	<3,0	-
Huiles et graisses totales	mg/L	<3,0	12	<3,0	-	-	-	-	-	-	-	<3,0	-
MÉTAUX													
Aluminium (Al)	mg/L	0,12	0,08	0,13	0,06	-	<0,04	0,51	<0,04	0,06	<0,04	0,1	<0,04
Antimoine (Sb)	mg/L	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	-	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Arsenic (As)	mg/L	0,52	1,5	0,51	0,43	-	0,07	<0,05	<0,05	<0,05	0,1	0,07	<0,05
Baryum (Ba)	mg/L	<0,02	0,04	<0,02	0,06	-	0,02	0,07	0,05	0,08	0,13	0,08	0,12
Cadmium (Cd)	mg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Chrome (Cr)	mg/L	0,12	0,17	0,11	0,03	-	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,02	<0,01	<0,01
Cobalt (Co)	mg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cuivre (Cu)	mg/L	0,47	0,78	0,46	0,038	-	0,01	<0,009	<0,009	<0,009	0,011	<0,009	<0,009
Fer (Fe)	mg/L	0,7	1,8	0,7	0,4	-	<0,1	0,4	1,3	0,3	6,8	3,8	5,8
Plomb (Pb)	mg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Manganèse (Mn)	mg/L	0,12	0,23	0,12	0,75	-	<0,01	0,23	0,01	0,02	1,9	0,89	2,2
Molybdène (Mo)	mg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-	<0,01	<0,01	0,12	0,08	0,03	0,04	0,01
Nickel (Ni)	mg/L	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	-	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,02	<0,01
Sélénium (Se)	mg/L	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Argent (Ag)	mg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Sodium (Na)	mg/L	7,1	20	7,4	13	-	13	14	26	21	28	22	19
Zinc (Zn)	mg/L	0,23	0,08	0,25	0,04	-	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
CONVENTIONNELS													
Carbone organique total	mg/L	140	220	140	440	-	19	250	12	16	34	38	20
DCO	mg/L	430	590	420	1500	-	62	730	40	76	120	120	66
Fluorure (F)	mg/L	0,1	0,1	<0,1	0,1	-	0,1	0,2	0,2	0,4	0,2	0,2	0,1
Nitrates (N-NO3-)	mg/L	<0,2	<0,2	0,3	<0,2	-	18	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	2,8	<0,2
Nitrites (N-NO2-)	mg/L	<0,2	<0,2	<0,2	0,6	-	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	0,4	<0,2
pH	pH	7,23	7,18	6,97	7,07	-	8,2	7,39	7,97	9,98	7,55	7,67	7,51
Chlorures (Cl)	mg/L	11	24	11	11	-	9,1	2,2	46	37	52	34	38
Sulfates (SO4)	mg/L	27	46	40	190	-	630	28	130	130	200	270	73
Matières en suspension													
(MES)	mg/L	18	14	25	33	-	9	23	10	10	21	30	15

Tableau G.2 : Résultats de la campagne de suivi #2 (suite)

Paramètres	Unités	Résultats analytiques											
Échantillon		#3					#8-9-10-						
		#0	#1	#2	#3	RÉPÉTÉ	#4A	#4B	#7D	#7K	11	#12	#13
		12-10-	12-10-	12-10-	12-10-		12-10-	12-10-	12-10-	12-10-		12-10-	12-10-
Date d'échantillonnage		11	11	11	11	12-10-11	11	11	11	11	12-10-11	11	11
PHÉNOLS													
2,4-Diméthylphénol	ug/L	<0,6	1	<0,6	<0,6	-	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6
2,4-Dinitrophénol	ug/L	<10	<10	<10	<10	-	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
2-Méthyl-4,6-dinitrophénol	ug/L	<10	<10	<10	<10	-	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
4-Nitrophénol	ug/L	<1	<1	<1	<1	-	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Phénol	ug/L	1,6	21	2	360	-	<0,6	<0,6	1,1	6,5	3,3	0,8	25
2-Chlorophénol	ug/L	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	-	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
3-Chlorophénol	ug/L	<0,5	1	<0,5	8,6	-	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	1,5	<0,5	0,9
4-Chlorophénol	ug/L	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	-	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
2,3-Dichlorophénol	ug/L	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	-	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
2,4 + 2,5-Dichlorophénol	ug/L	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	-	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6
2,6-Dichlorophénol	ug/L	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	-	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
3,4-Dichlorophénol	ug/L	<0,4	<0,4	<0,4	1,8	-	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	0,6	<0,4	<0,4
3,5-Dichlorophénol	ug/L	<0,4	<0,4	<0,4	5,5	-	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	8,6	<0,4	3,7
Pentachlorophénol	ug/L	26	3100	73	1,3	-	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
2,3,4,6-Tétrachlorophénol	ug/L	1,4	210	4,3	<0,4	-	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
2,3,5,6-Tétrachlorophénol	ug/L	<0,4	28	0,8	1,1	-	0,8	<0,4	0,6	<0,4	1	<0,4	0,8
2,4,5-Trichlorophénol	ug/L	<0,4	<0,4	<0,4	0,5	-	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
2,4,6-Trichlorophénol	ug/L	<0,4	0,4	<0,4	<0,4	-	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
2,3,5-Trichlorophénol	ug/L	<0,4	0,5	<0,4	<0,4	-	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
2,3,4-Trichlorophénol	ug/L	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	-	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
2,3,6-Trichlorophénol	ug/L	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	-	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
2,3,4,5-Tétrachlorophénol	ug/L	1	3,3	1,1	<0,4	-	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
3,4,5-Trichlorophénol	ug/L	2	1	2,4	4,2	-	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	0,9	<0,4	<0,4
o-Crésol	ug/L	<1	<1	<1	7	-	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
p-Crésol	ug/L	5	8	6	4700	-	<1	12	4	4	9	<1	370

Tableau G.2 : Résultats de la campagne de suivi #2 (suite)

Paramètres	Unités	Résultats analytiques											
Échantillon		#3					#8-9-10-						
		#0	#1	#2	#3	RÉPÉTÉ	#4A	#4B	#7D	#7K	11	#12	#13
		12-10-	12-10-	12-10-	12-10-		12-10-	12-10-	12-10-	12-10-		12-10-	12-10-
Date d'échantillonnage		11	11	11	11	12-10-11	11	11	11	11	12-10-11	11	11
DIOXINES													
2,3,7,8-Tetra CDD	pg/L	<3,2	<2,0	4,4	<0,54	<0,35	<0,19	<0,29	<0,33	<0,47	-	<0,43	<0,36
1,2,3,7,8-Penta CDD	pg/L	44	17	51	7,1	6,3	<0,20	0,76	<0,47	<0,39	-	<0,74	<0,39
1,2,3,4,7,8-Hexa CDD	pg/L	93	54	110	16	13	<0,30	1,3	<0,26	<0,30	-	<0,68	<0,30
1,2,3,6,7,8-Hexa CDD	pg/L	150	180	180	26	26	<0,21	1,7	<0,16	<0,19	-	1,1	<0,20
1,2,3,7,8,9-Hexa CDD	pg/L	230	99	270	36	35	<0,25	2,5	<0,21	<0,25	-	1,4	<0,25
1,2,3,4,6,7,8-Hepta CDD	pg/L	3000	6600	4300	640	560	4,4	38	2,2	0,35	-	28	<0,38
OCDD	pg/L	12000	49000	19000	3100	2300	21	180	16	<2,0	-	200	1,7
TCDD total	pg/L	5,4	<2,0	9,1	1	<0,28	<0,19	<0,27	<0,33	<0,47	-	<0,43	<0,36
PeCDD total	pg/L	190	35	230	39	34	0,26	3	<0,47	<0,39	-	<0,74	<0,39
HxCDD total	pg/L	1400	910	1700	250	220	0,72	17	<0,20	<0,24	-	5,9	<0,24
HpCDD total	pg/L	5300	11000	7300	1200	950	7,7	63	4	0,35	-	47	0,55
PCDD total	pg/L	19000	61000	28000	4600	3500	30	260	20	0,35	-	250	2,3
2,3,7,8-Tetra CDF	pg/L	2,6	<1,7	2,8	<0,64	<0,94	0,47	<0,99	<0,34	<0,24	-	0,7	<0,29
1,2,3,7,8-Penta CDF	pg/L	4,8	3,5	6,6	<0,41	<0,67	<0,17	<0,24	<0,22	<0,31	-	<0,36	<0,22
2,3,4,7,8-Penta CDF	pg/L	5,9	3,5	7,2	1,1	<0,87	<0,15	0,32	<0,20	<0,28	-	<0,33	<0,20
1,2,3,4,7,8-Hexa CDF	pg/L	33	57	46	5,7	4,8	<0,22	0,65	<0,17	<0,23	-	<0,47	<0,25
1,2,3,6,7,8-Hexa CDF	pg/L	40	28	48	7,3	6,4	<0,19	<0,55	<0,14	<0,19	-	<0,39	<0,21
2,3,4,6,7,8-Hexa CDF	pg/L	45	38	63	8,4	7,6	<0,26	0,72	<0,20	<0,26	-	<0,53	<0,29
1,2,3,7,8,9-Hexa CDF	pg/L	<1,3	<3,9	<3,2	<0,66	<0,43	<0,27	<0,20	<0,21	<0,28	-	<0,56	<0,30
1,2,3,4,6,7,8-Hepta CDF	pg/L	870	2400	1200	180	160	1,3	10	<0,63	<0,19	-	9,3	<0,32
1,2,3,4,7,8,9-Hepta CDF	pg/L	45	140	67	7,9	9,7	<0,20	0,85	<0,36	<0,24	-	<0,68	<0,41
OCDF	pg/L	1300	9900	2400	380	300	2,3	20	1,4	<0,24	-	25	<0,57
TCDF total	pg/L	52	15	41	3,4	7,8	0,47	1,3	<0,23	<0,24	-	0,7	<0,29
PeCDF total	pg/L	230	120	250	51	40	0,23	3,1	<0,21	<0,29	-	<0,35	<0,21
HxCDF total	pg/L	1000	2500	1400	210	200	3,5	17	0,26	<0,24	-	8,7	<0,26
HpCDF total	pg/L	2100	11000	3300	490	400	3	31	0,76	<0,21	-	27	<0,36
PCDF total	pg/L	4700	24000	7400	1100	950	9,5	72	2,4	ND	-	61	ND

Tableau G.3 : Résultats de la campagne de suivi #3

Paramètres	Unités	Résultats analytiques											
Échantillon		#0	#1	#2	#3	#4A	#4B	#5	#6	#7D	#7K	#12	#13
		12-10-	12-10-	12-10-	12-10-		12-10-	12-10-	12-10-	12-10-		12-10-	12-10-
Date d'échantillonnage		11	11	11	11	12-10-11	11	11	11	11	12-10-11	11	11
HYDRO. PÉTROLIERS TOTAUX													
Hydrocarbures Pétroliers													
(C10-C50)	ug/L	<100	400	120	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HUILES ET GRAISSES													
Huiles et graisses minérales	mg/L	<3,0	<3,0	<3,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Huiles et graisses totales	mg/L	<3,0	7,2	<3,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MÉTAUX													
Aluminium (Al)	mg/L	0,09	0,52	0,26	0,07	<0,04	0,36	0,11	0,14	<0,04	0,09	0,28	<0,04
Antimoine (Sb)	mg/L	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Arsenic (As)	mg/L	0,67	0,73	0,74	0,23	0,3	<0,05	0,14	<0,05	<0,05	<0,05	0,46	0,05
Baryum (Ba)	mg/L	0,03	0,04	0,04	0,03	0,03	0,05	0,04	0,02	0,02	0,05	0,04	0,05
Cadmium (Cd)	mg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Chrome (Cr)	mg/L	0,17	0,08	0,17	0,04	<0,01	<0,01	0,05	0,01	<0,01	<0,01	0,08	0,02
Cobalt (Co)	mg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cuivre (Cu)	mg/L	0,51	0,42	0,51	0,078	0,011	<0,009	0,15	0,03	<0,009	<0,009	0,27	0,041
Fer (Fe)	mg/L	1,3	11	3,9	0,3	<0,1	0,6	0,9	27	2,8	<0,1	7,2	5,2
Plomb (Pb)	mg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Manganèse (Mn)	mg/L	0,2	0,54	0,29	0,61	<0,01	0,16	0,04	1,4	0,03	<0,01	0,55	1,7
Molybdène (Mo)	mg/L	<0,01	0,03	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,17	0,06	0,14	0,09	0,02	0,01
Nickel (Ni)	mg/L	<0,01	0,04	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	0,13	0,01	<0,01	<0,01	0,02	<0,01
Sélénium (Se)	mg/L	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Argent (Ag)	mg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Sodium (Na)	mg/L	2,7	22	6,7	7,5	10	12	14	13	10	16	12	14
Zinc (Zn)	mg/L	0,27	0,07	0,25	0,05	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,11	<0,02
CONVENTIONNELS													
Carbone organique total	mg/L	210	130	180	370	24	85	160	68	28	12	120	43
DCO	mg/L	640	370	580	1100	63	470	460	230	75	34	380	120
Fluorure (F)	mg/L	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,6	0,3	0,2	0,4	0,2	0,2
Nitrates (N-NO3-)	mg/L	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	1,4	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Nitrites (N-NO2-)	mg/L	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
pH	pH	7,96	7,19	6,94	7,06	8,1	7,48	7,5	6,84	7,74	10,7	7,91	7,36
Chlorures (Cl)	mg/L	5,7	36	12	9,9	10	0,9	12	17	19	30	19	18
Sulfates (SO4)	mg/L	<5	95	23	410	610	6	51	38	20	51	110	58
Matières en suspension													
(MES)	mg/L	9	19	14	7	9	<2	15	9	4	3	25	18

Tableau G.3 : Résultats de la campagne de suivi #3 (suite)

Paramètres	Unités	Résultats analytiques											
Échantillon		#0	#1	#2	#3	#4A	#4B	#5	#6	#7D	#7K	#12	#13
		12-10-	12-10-	12-10-	12-10-								
Date d'échantillonnage		11	11	11	11	12-10-11	11	11	11	11	12-10-11	11	11
PHÉNOLS													
2,4-Diméthylphénol	ug/L	<0,6	0,8	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6
2,4-Dinitrophénol	ug/L	<10	<1000	<100	<100	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<100	<10
2-Méthyl-4,6-dinitrophénol	ug/L	<10	<1000	<100	<100	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<100	<10
4-Nitrophénol	ug/L	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Phénol	ug/L	2,3	120	38	120	<0,6	<0,6	1,6	24	5,3	4	49	1,2
2-Chlorophénol	ug/L	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
3-Chlorophénol	ug/L	0,6	8	2,7	7,1	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	1,7	<0,5	4,7	<0,5
4-Chlorophénol	ug/L	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
2,3-Dichlorophénol	ug/L	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
2,4 + 2,5-Dichlorophénol	ug/L	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6
2,6-Dichlorophénol	ug/L	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
3,4-Dichlorophénol	ug/L	<0,4	<0,4	<0,4	1,6	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,6	<0,4
3,5-Dichlorophénol	ug/L	<0,4	0,7	<0,4	4,7	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	0,7	<0,4	0,8	<0,4
Pentachlorophénol	ug/L	17	2600	520	7,3	0,9	<0,4	31	2,8	0,4	<0,4	520	11
2,3,4,6-Tétrachlorophénol	ug/L	1,2	170	37	1	<0,4	<0,4	2,8	<0,4	<0,4	<0,4	51	0,9
2,3,5,6-Tétrachlorophénol	ug/L	<0,4	22	5	1,7	0,6	<0,4	0,5	<0,4	0,9	<0,4	6,9	0,8
2,4,5-Trichlorophénol	ug/L	<0,4	0,5	<0,4	1,6	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
2,4,6-Trichlorophénol	ug/L	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
2,3,5-Trichlorophénol	ug/L	<0,4	0,7	<0,4	1,1	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
2,3,4-Trichlorophénol	ug/L	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
2,3,6-Trichlorophénol	ug/L	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
2,3,4,5-Tétrachlorophénol	ug/L	0,7	4,4	1,7	4,2	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	1,7	<0,4
3,4,5-Trichlorophénol	ug/L	2,3	2,4	2,4	6,6	<0,4	<0,4	0,4	<0,4	<0,4	<0,4	1,7	<0,4
o-Crésol	ug/L	<1	<1	<1	4	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
p-Crésol	ug/L	4	10	5	4200	<1	44	<1	26	18	<1	120	7

Tableau G.3 : Résultats de la campagne de suivi #3 (suite)

Paramètres	Unités	Résultats analytiques											
Échantillon		#0	#1	#2	#3	#4A	#4B	#5	#6	#7D	#7K	#12	#13
		12-10-	12-10-	12-10-	12-10-		12-10-	12-10-	12-10-	12-10-		12-10-	12-10-
Date d'échantillonnage		11	11	11	11	12-10-11	11	11	11	11	12-10-11	11	11
DIOXINES													
2,3,7,8-Tetra CDD	pg/L	<1,3	1,2	2,9	0,49	<0,25	<0,19	<0,24	<0,29	<0,19	<0,21	0,59	<0,25
1,2,3,7,8-Penta CDD	pg/L	38	16	47	6,8	<0,28	0,67	6,1	0,85	<0,25	<0,24	10	1,6
1,2,3,4,7,8-Hexa CDD	pg/L	68	32	88	14	<0,67	0,73	22	3,5	0,57	<0,22	18	5,3
1,2,3,6,7,8-Hexa CDD	pg/L	130	130	200	30	<0,30	1,3	38	6,1	0,82	<0,15	43	7,9
1,2,3,7,8,9-Hexa CDD	pg/L	190	84	230	47	0,47	1,5	69	9,4	1,4	<0,18	43	13
1,2,3,4,6,7,8-Hepta CDD	pg/L	2300	4000	5000	1000	4,9	20	1200	180	32	0,49	1100	230
OCDD	pg/L	8800	27000	27000	5700	27	75	4500	890	200	1,8	6800	940
TCDD total	pg/L	4,9	1,2	7,8	1,3	<0,25	<0,19	<0,19	<0,29	<0,19	<0,21	2,9	<0,25
PeCDD total	pg/L	180	44	200	32	<0,28	1,4	19	1,6	<0,25	<0,24	39	5,2
HxCDD total	pg/L	1200	640	1500	290	0,92	11	410	53	7,5	<0,18	310	81
HpCDD total	pg/L	4300	6400	8100	1800	8,7	33	2100	340	55	0,49	1900	420
PCDD total	pg/L	14000	34000	37000	7800	37	120	7000	1300	260	2,3	9100	1400
2,3,7,8-Tetra CDF	pg/L	2,5	1,3	2,1	0,78	<0,21	0,54	0,35	0,57	<0,20	<0,19	0,94	<0,33
1,2,3,7,8-Penta CDF	pg/L	<4,8	3,1	6,3	<0,59	<0,21	<0,18	<0,68	<0,19	<0,20	<0,20	1,5	<0,23
2,3,4,7,8-Penta CDF	pg/L	<4,9	3,5	6,3	0,82	<0,21	<0,18	0,76	<0,19	<0,20	<0,20	1,5	<0,20
1,2,3,4,7,8,-Hexa CDF	pg/L	23	41	42	5,8	<0,24	<0,24	7,1	1	<0,29	<0,20	11	1,6
1,2,3,6,7,8-Hexa CDF	pg/L	30	21	44	8,1	<0,21	0,37	10	1	0,23	<0,17	7,7	1,9
2,3,4,6,7,8-Hexa CDF	pg/L	30	17	39	7,4	<0,29	0,34	10	1,6	0,31	<0,20	11	2,5
1,2,3,7,8,9-Hexa CDF	pg/L	<2,0	<3,2	<4,2	<0,40	<0,27	<0,26	<0,22	<0,52	<0,19	<0,22	<0,52	<0,24
1,2,3,4,6,7,8-Hepta CDF	pg/L	580	1200	1400	240	<1,6	5,8	270	40	9,3	<0,22	340	54
1,2,3,4,7,8,9-Hepta CDF	pg/L	22	63	72	9	<0,28	<0,51	11	2,1	0,66	<0,28	19	2
OCDF	pg/L	650	4800	3800	540	3,1	8,9	320	60	22	<0,19	1100	73
TCDF total	pg/L	39	11	41	6,1	<0,19	0,99	2,1	0,57	<0,20	<0,19	14	<0,21
PeCDF total	pg/L	230	79	290	40	<0,21	2,2	27	1,9	0,4	<0,20	57	6,5
HxCDF total	pg/L	680	1400	1400	200	9,4	9,7	200	27	6,6	<0,19	370	54
HpCDF total	pg/L	1100	5300	4200	610	2,3	17	490	77	24	<0,25	1200	110
PCDF total	pg/L	2700	12000	9700	1400	15	39	1000	170	53	ND	2700	240